

SÉRIE A, N° 1795

N° D'ORDRE :

2661

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Yvonne GARREAU

1^{re} THÈSE. — PHÉNOLS ET SULFITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1938** devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN *Président.*

ROBERT-LÉVY .. } *Examineurs.*
AUBEL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1795

N° D'ORDRE :

2661

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Yvonne GARREAU

1^{re} THÈSE. — PHÉNOLS ET SULFITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1938** devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN *Président.*

ROBERT-LÉVY .. }
AUBEL } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. G. B.).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
Engène BLOCH....	† Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	† Physique.	GROZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	VAVON.....	Chimie organique.
F. PICARD.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	† Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{me} RAMANT-LUCAS	† Chimie organique.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PREMIER MAITRE

WILLIAM MESTREZAT

Chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur

Agrégé des Facultés de Médecine

Maître de Conférences de physiologie pathologique

au Collège de France

Chef de Laboratoire à la Clinique chirurgicale de la Salpêtrière

En témoignage de ma profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PIERRE GIRARD

Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes Études
Administrateur de l'Institut de Biologie Physico-Chimique

Hommage de ma respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

A MES FRÈRE ET SŒURS

PHÉNOLS ET SULFITES

Par Mlle Yvonne GARREAU

INTRODUCTION

J'ai rassemblé dans ce mémoire les résultats de mes recherches concernant les produits qui prennent naissance à partir des phénols et des sulfites d'ammonium ou d'amines primaires, par oxydation à la température ordinaire, ou par simple contact.

En entreprenant ce travail je m'étais proposé un double but :

1° Vérifier *in vitro* cette hypothèse suggérée par certains résultats biologiques : l'oxydation simultanée des phénols et des sulfites est susceptible de donner des éthers sulfuriques de la fonction phénol.

2° Préparer une série de combinaisons susceptibles de précipiter les acides aminés.

Les résultats obtenus n'ont pas été tout à fait ceux que j'attendais, puisque je n'ai pu isoler de phényl-sulfates, mais leurs isomères phénol-sulfonates.

D'autre part, si les trois premiers termes de la série des combinaisons que j'ai pu préparer donnent effectivement des sels peu solubles avec certains acides aminés, les termes supérieurs, contrairement à mon attente, se sont montrés soit inefficaces, soit d'une instabilité remarquable, mais trop grande pour que leur utilisation pratique puisse être envisagée.

Il me semble cependant que, même du point de vue biologique, ces recherches n'auront pas été inutiles. Elles contribuent à montrer que des transformations chimiques s'effectuant à basse température à l'aide de réactifs peu violents, sont capables de conduire à des synthèses d'une certaine complexité et par cela même à rapprocher la chimie du laboratoire de celle de la cellule vivante.

Dans les premiers chapitres, j'indiquerai les résultats généraux obtenus. Une seconde partie sera consacrée aux détails techniques et à la description précise de chacun des composés isolés.

Ces recherches ont été effectuées à l'Institut de Biologie Physico-Chimique (Fondation Edmond de Rothschild).

Je ne saurais trop exprimer ma gratitude à M. Pierre Girard qui, il y a plusieurs années, a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et n'a cessé depuis de me donner de précieux conseils empreints de sa grande expérience, et de me prodiguer avec tant de bienveillance ses encouragements.

Je tiens aussi à apporter le témoignage de ma respectueuse reconnaissance à M. Jean Perrin, à M. André Mayer qui s'est intéressé à une partie de ce travail, et plus particulièrement à M. Georges Urbain qui, ayant suivi mes travaux, me fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

Je ne voudrais pas omettre de dire combien souvent j'ai pu tirer profit des connaissances étendues de mon camarade Jacques Parrod, auquel j'adresse mes bien sincères remerciements.

Je dois également remercier mes camarades Champetier, Pierre Urbain, Hamon, Binder et Charbonnières dont j'ai mis à contribution l'aimable obligeance.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

OXYDATION DU PHÉNOL EN PRÉSENCE DE SULFITE D'AMMONIUM

Aucune recherche n'avait été effectuée jusqu'ici *in vitro* concernant les produits d'oxydation des monophénols en présence de sulfites. Au contraire, certaines constatations *in vivo* permettent de supposer que, dans l'organisme animal, les phénols et certains composés sulfurés, en particulier les sulfites, sont susceptibles de se combiner, corrélativement à un phénomène d'oxydation, pour donner des phényl-sulfates.

En 1895, Tauber (56) a montré que le sulfite de sodium possède un certain pouvoir antitoxique vis-à-vis du phénol.

Sato (49) en 1909 et Kajo (31) en 1911 indiquèrent que certaines substances soufrées, particulièrement la cystine s'oxydent dans l'organisme animal et peuvent se combiner au phénol.

Les expériences les plus précises furent faites par H. Rhode (48) en 1922.

Des lapins d'environ 3 kg. sont nourris, chaque jour, avec 1/10 de leur poids de betterave et 1/10 d'avoine, ce qui est suffisant pour maintenir le bon état général de l'animal. Les sulfates et l'acide sulfurique total, éliminés par l'urine sont dosés, les éthers sulfuriques sont obtenus par différence entre les deux nombres trouvés. Ces résultats sont contrôlés de temps en temps par dosage direct des éthers sulfuriques.

Après avoir constaté la constance de l'élimination des sulfates, Rhode détermine l'augmentation de la quantité de phényl-sulfates éliminés après avoir donné du phénol à l'animal.

Le phénol, en solution à 1 o/o, à raison de 0 g. 2 par kilogramme de lapin, est administré par sonde stomacale.

Dans une deuxième série d'expériences, Rhode donne à la fois du phénol et des dérivés du soufre, ces derniers par injections sous-cutanées, afin d'éliminer le facteur de résorption par l'intestin.

Les substances soufrées essayées sont les sulfate, hyposulfite, sulfite de sodium en solution à 4 o/o, la cystine, rendue soluble dans une quantité suffisante de soude, à 4 0,0 (1 g. dans 30 cm³), la taurine en solution aqueuse à 4 o/o.

La quantité de substance soufrée injectée par voie intraveineuse correspond à 3 atomes de soufre pour une molécule de phénol, sauf dans le cas du sulfite, où la proportion est seulement 2 : 1, à cause de la toxicité de ce produit (0 g. 6 de sulfite de sodium par kilogramme d'animal étant une dose mortelle).

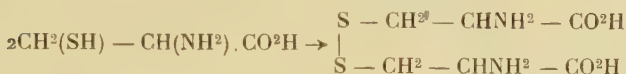
Dans le cas du phénol seul, 12 0/0 sont éliminés à l'état d'éthers sulfuriques

Si on donne à la fois du phénol et de la cystine, la proportion de phénol éliminé à l'état de phényl-sulfate est de 33 o/o ; dans le cas de la taurine 17 0/0, et dans le cas du sulfite 27 0/0 ; alors que si on donne à la fois du phénol et des sulfates ou des hyposulfites inorganiques, la proportion de phénol éliminé à l'état de phényl-sulfate n'est pas augmentée. Il est possible, comme l'ont supposé Tauber et Hämäläinen (22) que le sulfite éthérifie le phénol et que le produit formé soit ensuite oxydé ; mais il me semble également qu'une hypothèse un peu différente, celle que j'ai indiquée au début de ce chapitre, est suggérée par les résultats précédents : l'oxydation simultanée de phénol et de composés

du soufre moins oxygénés que les sulfates, par exemple les sulfites, donnerait du phényl-sulfate.

Si l'on pense à l'analogie de l'oxygène et du soufre, cela ne paraît pas invraisemblable. Les corps contenant un groupe $—SH$ (thiol) s'oxydent facilement en donnant un groupe $—S—S—$ (disulfure).

Par exemple dans le cas de la cystéine :



Probablement, dans des conditions particulières pourrait-on obtenir une réaction analogue de la fonction oxydrique ($—OH$), donnant naissance à une forme peroxyde ($—O—O—$).

Or, les disulfures réagissent sur les sulfites ; par exemple la cystine donne la cystéine $—S—$ sulfonate de sodium,



et la cystéine (5).

Si les peroxydes réagissaient de la même façon, on obtiendrait un éther sulfurique. C'est d'ailleurs ce qui se passe pour l'hydro-peroxyde d'éthyle $CH^3 - CH^2 - O - OH$ (2).

Pour vérifier l'hypothèse que je viens d'émettre, j'ai cherché les produits formés par l'oxydation *in vitro* d'un mélange de phénol et de sulfite d'ammonium (8). Les résultats obtenus n'ont pas confirmé l'hypothèse ; l'oxydation par différents procédés, de mélanges de phénol et de sulfite m'a conduite à des phénol-sulfonates.

Par exemple, en utilisant comme oxydant $Cu(OH)^2$ et l'oxygène, j'ai obtenu l'*ortho*-phénol-sulfonate d'ammonium (I) isomère du phényl-sulfate (II) :



Les phényl-sulfates étant faciles à déceler par leur rapide

hydrolyse en milieu acide, avec formation d'acide sulfurique, j'ai tenté d'en obtenir par divers procédés.

J'ai oxydé des mélanges de phénol et de sulfite d'ammonium par l'iode, le brome, l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium et aussi par électrolyse, mais en aucun cas je n'ai obtenu de phényl-sulfates.

J'ai également agité à l'air, sans succès, pendant de nombreuses heures, des mélanges de phénol, de sulfite de sodium et de noir animal.

L'oxydation de mélanges de sulfures alcalins et de phénols ne m'a pas donné non plus de phényl-sulfates. J'ai oxydé des mélanges de sulfure de sodium et de phénol par l'eau oxygénée sans résultats.

Des mélanges de phénol et de sulfure de sodium oxydés par l'oxygène de l'air en présence de bleu de méthylène, donnent en quelques jours, uniquement l'hyposulfite de sodium.

Pour réaliser ces expériences *in vitro*, je me suis placée dans des conditions aussi voisines que possible des conditions biologiques, surtout en ce qui concerne la température.

La formation très fréquente de phénol-sulfonates m'a conduite à rechercher dans les urines de chiens auxquels on a injecté du phénol, si à côté des phényl-sulfates il ne se serait pas formé des phénol-sulfonates (9).

La présence de ces corps aurait pu passer inaperçue, car si la recherche des phényl-sulfates s'effectue aisément, on ne connaît pas de réactif sensible des phénol-sulfonates.

Le résultat de mes expériences a été négatif. Dans les conditions où je me suis placée, si des phénol-sulfonates ont été éliminés, ce ne peut être qu'en quantité inférieure à 10 mg. par litre d'urine, ce qui correspond à 3 mg. de phénol.

CHAPITRE II

OXYDATION DE L'HYDROQUINONE ET DE SES DÉRIVÉS SULFONÉS EN PRÉSENCE DE SULFITES OU DE BASES AZOTÉES

§ 1. — Oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfites alcalins.

L'oxydation du phénol en présence de sulfites n'avait pas encore été étudiée, il n'en est plus de même de celle des polyphénols, en particulier de l'hydroquinone.

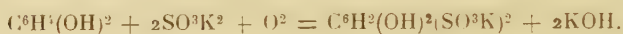
Les solutions alcalines d'hydroquinone et de sulfite de sodium constituent les révélateurs utilisés universellement en photographie, aussi les auteurs se sont-ils proposés d'élucider la nature des réactions qui se passent au cours de l'apparition de l'image argentique, ou bien encore lorsque le révélateur vieillit, abandonné au contact de l'air.

Cinétique de l'oxydation par l'oxygène. — Il est heureux pour l'utilisation pratique des révélateurs, que le sulfite de sodium et l'hydroquinone se protègent mutuellement contre l'oxydation par l'air en milieu alcalin. Ce fait remarquable, l'un des premiers exemples d'action antioxydante (ou anti-oxygène), a été découvert par A. L. Lumière et A. Seyewetz (37). Ils indiquèrent en particulier qu'une solution à 3 o/o de sulfite de sodium est déjà protégée par 1 mg. par litre d'hydroquinone ; ce diphénol peut être remplacé par divers autres réducteurs.

Produits formés. — De même que la vitesse d'oxydation d'un mélange sulfite-hydroquinone, n'est pas égale à la

somme des vitesses d'oxydation des produits pris séparément, les produits formés au cours de l'oxydation du mélange ne représentent pas la somme des produits qui se formeraient par oxydation des composants considérés isolément. Ils comprennent, comme dans le cas du phénol, en dehors de sulfates, des dérivés sulfonés.

La première observation est due à L. Storch en 1894 (55) ; une solution contenant : hydroquinone, 5 g. ; SO^3Na^2 , 25 g. ; eau, 300 cm^3 ; abandonnée à l'air, s'alcalinise fortement, en même temps que se forme un acide hydroquinone-disulfonique :



Puis H. Kauffmann (34) montra (en 1908) que l'oxygène de l'air pouvait être remplacé par un autre oxydant, le chlorure mercurique, et il identifia l'acide disulfonique formé dans les deux cas, à celui obtenu par sulfonation directe de l'hydroquinone (acide β -hydroquinone-disulfonique de Græbe, que je montrerai plus loin être l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique).

Joh. Pinnow dans une série de mémoires publiés entre 1912 et 1930 indiqua de nouveaux produits d'oxydation des mélanges d'hydroquinone et de sulfites alcalins.

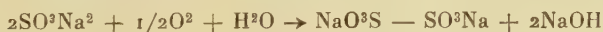
Lorsque l'oxydant est l'air, c'est l'acide hydroquinone-monosulfonique qui prend naissance le premier (43), précédant l'acide hydroquinone-disulfonique. L'oxydation va encore plus loin lorsque l'agent utilisé est la liqueur cupropotassique à chaud ; Pinnow a isolé dans ces conditions un acide dihydroxy-quinone-monosulfonique et un acide dihydroxy-quinone-disulfonique, sous forme de sels de potassium (45). Dans le chapitre V, je montrerai que ce dernier est identique à l'acide euthiochronique de Hesse (27), et j'établirai de façon rigoureuse les positions relatives des groupes figurant dans sa molécule ainsi que dans celle du précédent.

L'acide hydroquinone-monosulfonique, l'acide β -hydroquinone-disulfonique et les deux derniers composés ne sont d'ailleurs pas sans relations ; dans le même mémoire Pinnow (45) montre que par oxydation de l'acide hydroquinone-monosulfonique par la liqueur cupro-potassique, se forme l'acide dihydroxy-quinone-monosulfonique, et que, dans les mêmes conditions, l'acide β -hydroquinone-disulfonique donne l'acide dihydroxy-quinone-disulfonique.

Plus récemment A. Seyewetz et S. Szymson (52) retrouvèrent l'acide β -hydroquinone-disulfonique à partir de solutions d'hydroquinone et de sulfite de sodium alcalinisées par NaOH, CO_3Na^2 ou NH_3 , en proportions semblables à celles utilisées dans les révélateurs. L'oxydant était PbO^2 , BrAg ; ce dernier était employé sous forme de suspension dans l'eau, ou bien faisait partie de l'émulsion recouvrant une plaque photographique.

A. Seyewetz et S. Szymson étendirent ensuite leurs recherches à d'autres mélanges révélateurs dans lesquels l'hydroquinone est remplacée par la pyrocatéchine (52), le pyrogallol (53), la *p*-phénylène-diamine, le *p*-amino-phénol, etc...

Dans tous les cas, ils purent isoler des composés mono ou disulfonés. De telles synthèses par fixation du groupe SO^3H au cours d'oxydations seraient sans doute susceptibles de larges généralisations. Déjà l'oxydation des sulfites seuls conduit quelquefois à des dithionates.



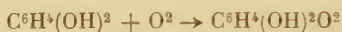
J'ai indiqué moi-même que le monophénol donne l'acide *ortho*-phénolsulfonique. Enfin, sortant du groupe des dérivés du benzène, P. Baumgarten (4) a obtenu, en mélangeant une solution aqueuse de SO^4Cu et de pyridine, à une solution de SO^3Na^2 , l'acide N-pyridine-sulfonique, $\text{C}^6\text{H}^5\text{N} + \text{SO}^3-$, non isolé mais caractérisé par ses produits de dédoublement en milieu alcalin.

Mécanisme de l'oxydation par l'oxygène. — Schilow et

Fedetoff (50), puis Joh. Pinnow (46) ont cherché à éclaircir le mécanisme de l'oxydation de mélanges d'hydroquinone et de sulfite de sodium par l'oxygène.

En présence d'un excès de sulfite, l'oxydation d'une molécule d'hydroquinone est accompagnée par l'oxydation d'une molécule de sulfite à l'état de sulfate et la disparition d'une autre, probablement sous forme d'hydroquinone-monosulfonate.

Ce fait fondamental s'interprète par l'hypothèse classique de la formation d'un peroxyde hypothétique :



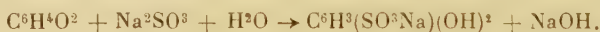
lequel réagirait immédiatement sur le sulfite de sodium :



Lorsque la concentration en sulfite est plus faible, le rapport hydroquinone-monosulfonate : sulfate devient supérieur à 1 ; cela résulterait de ce que l'hydroquinone pourrait elle aussi être oxydée par le peroxyde pour donner la quinone :



et celle-ci, réagissant sur le sulfite, donnerait :



Si un sel de cuivre est ajouté au mélange, le rapport hydroquinone-monosulfonate : sulfate croît, et le schéma précédent est insuffisant.

Hans L. J. Bäckström (1) suggère d'autre part le rôle possible de produits très instables, tels que SO^5- , qui figurent dans les chaînes de réactions imaginées pour rendre compte des particularités de l'oxydation des sulfites.

§ 2. — Oxydation de l'hydroquinone en présence de bases azotées.

Le sulfite de sodium est loin d'être le seul produit qui, en présence d'hydroquinone, donne des synthèses par oxydation.

C'est le cas pour les amines aliphatiques primaires, qui nous intéressent plus particulièrement. L'étude de leurs produits d'oxydation en présence d'hydroquinone a été faite par Rolla N. Harger (26).

En solution aqueuse dans le cas de la monométhylamine, et d'une façon générale, en solution dans l'alcool absolu, les mélanges d'hydroquinone et d'amines primaires aliphatiques laissent déposer au contact de l'air les di(alcoylamino)-quinones correspondantes, avec un rendement de 50 o/o, sous forme de paillettes rouges.

Les amines expérimentées par R. N. Harger sont : la monométhylamine, la diméthylamine, l'éthylamine, l'isobutylamine, l'amylamine, l'allylamine et la benzylamine.

Au cours de cet exposé, nous retrouverons certains produits préparés par Rolla N. Harger : la di(isobutylamino)-quinone, la di(isoamylamino)-quinone, et pour ceux-là, la position relative *para* des groupes alcoylaminés sera démontrée.

Contrairement aux amines, NH_3 donne des produits dont l'aspect n'engage pas à en entreprendre l'étude.

Je signalerai à ce propos qu'il en est de même si NH_3 est remplacé par une lessive alcaline, cependant Joh. Pinnow en oxydant l'hydroquinone par la liqueur cupro-potassique a obtenu la dihydroxy-*p*-quinone (45).

Dans le paragraphe suivant, je montrerai que si on remplace l'hydroquinone par l'un de ses dérivés sulfonés, on obtient des synthèses analogues à celles signalées par Rolla N. Harger.

§ 3 — Oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfite d'ammonium ou d'amines primaires. Oxydation des acides hydroquinone-monosulfonique et hydroquinone-2,5-disulfonique, en présence d'ammoniaque ou d'amines primaires.

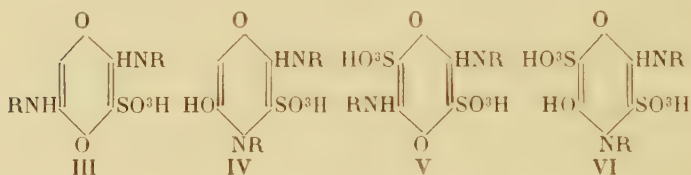
Dans ce paragraphe, j'indiquerai les composés que j'ai obtenus par oxydation par l'air, en présence d'hydroxyde cuivrique, des solutions suivantes :

1° Hydroquinone, sulfite d'ammonium, ammoniacque, ou bien hydroquinone, sulfite d'une amine primaire, amine.

2° Acides hydroquinone-monosulfonique ou acide hydroquinone-2,5-disulfonique et ammoniacque ou amine primaire.

L'addition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, soluble dans les milieux étudiés, accroît considérablement les vitesses de réaction. Pratiquement, sa présence est indispensable pour qu'il y ait fixation de radicaux azotés sur le noyau benzénique.

Les produits isolés entrent dans l'un des types suivants où R représente, selon le cas, le radical hydro-carboné de l'amine utilisée ou un atome d'hydrogène.



La constitution des produits formés sera discutée dans un autre chapitre. notons ici que les formules III et V doivent être considérées comme exactes ; dans VI on pourrait échanger les groupes OH et HNR, dans IV échanger SO_3H et H en *para* et échanger OH et HNR, les nouvelles formules ne pourraient être rejetées.

Les conditions d'une oxydation seront indiquées d'une façon précise dans la seconde partie ; elles sont à peu près uniformes : agitation en présence de l'air d'un mélange contenant : hydroquinone, 1/5 mol.-g. ; SO_2 , 1 mol.-g. ; ammoniac ou amine primaire, 3 mol.-g. ; hydroxyde cuivrique, 1/20 mol.-g. ; eau q. s. pour 1 litre.

Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau suivant :

Solutions oxydées par l'air en présence de $\text{Cu}(\text{OH})^2$	Types des composés obtenus
Hydroquinone + $\text{SO}^2 + \text{NH}^3$	V et VI
Chlorhydroquinone + $\text{SO}^2 + \text{NH}^3$	
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + NH^3	
Hydroquinone + $\text{SO}^2 + \text{CH}^3\text{NH}^2$	III ou IV
Acide hydroquinone-monosulfonique + CH^3NH^2	
Hydroquinone (faible concentration) + $\text{SO}^2 + n$ -butylamine	III et V
Hydroquinone (forte concentration) + $\text{SO}^2 + n$ -butylamine	
Acide hydroquinone-monosulfonique + n -butylamine	IV
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + n -butylamine	
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + n -butylamine	III et IV
Hydroquinone + $\text{SO}^2 + \text{iso}$ -butylamine	
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + iso -butylamine	V
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + n -amylamine	
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + iso -amylamine	V
Hydroquinone + $\text{SO}^2 + \text{cyclohexyl}$ - amine	
Acide hydroquinone-2,5-disulfonique + cyclohexylamine	V
Hydroquinone + $\text{SO}^2 + \text{amino-éthanol}$.	

Discussion des résultats.

Ammoniac. — L'oxydation d'un mélange d'hydroquinone et de sulfite d'ammonium donne deux dérivés disulfonés : le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate diammonique (8) et le x -hydroxy- y -amino- τ -imino-4-quinone-3,6-disulfonate diammonique (11), qui s'obtiennent également par oxydation de l'acide hydroquinone-3,6-disulfonique en présence d'ammoniaque.

Deux procédés expérimentés en vue d'obtenir des composés analogues ne portant qu'un seul groupe sulfoné sont restés infructueux, ce sont :

1° L'oxydation d'un mélange d'hydroquinone et de sulfite d'ammonium contenant une plus forte proportion d'hydroquinone.

2° L'oxydation de l'acide hydroquinone-monosulfonique en présence d'ammoniaque.

On pouvait aussi s'attendre à obtenir un dérivé monosulfoné par oxydation de la toluidohydroquinone en présence de sulfite d'ammonium, mais je n'ai pas réussi à isoler de produit cristallisé des substances résineuses formées.

A partir de la chloro-hydroquinone ou de l'hydroxy-hydroquinone, il n'était pas non plus interdit d'espérer obtenir des dérivés monosulfonés ; mais le premier de ces deux corps, oxydé en présence de sulfite d'ammonium, donne exactement les mêmes produits que l'hydroquinone (11). Au cours de la réaction le chlore a été éliminé ; on le retrouve dans les eaux-mères à l'état d'ion. Quant à l'hydroxy-hydroquinone, elle donne surtout des produits résineux.

Monométhylamine. — Contrairement à ce qui se passe avec l'ammoniac, c'est un dérivé monosulfoné, le 2,5-di(monométhylamino)-1,4-quinone-monosulfonate de monométhylammonium, ou de façon plus probable, l'un de ses isomères imino-quinoniques qui prend naissance par oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfite de monométhylammonium. Le même produit se forme par oxydation de l'acide hydroquinone-monosulfonique en présence de monométhylamine (12).

Il est possible d'affirmer que les eaux-mères ne contiennent pas le dérivé disulfoné correspondant, car une prise d'essai traitée par la lessive de potasse à l'ébullition ne donne pas, même après refroidissement, le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium insoluble.

Au contraire, dans une autre expérience où les proportions

de cuivre et de monométhylamine sont augmentées, après oxydation, la liqueur donne un précipité immédiat par addition de lessive de potasse. Il est probable que c'est le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de mono-méthylammonium qui s'est formé en proportion importante.

Par oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence de monométhylamine, il m'a été impossible également d'isoler le dérivé azoté attendu, mais la solution oxydée donne instantanément, par addition de quelques gouttes de lessive de potasse, le sel de potassium de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique.

Ethylamine, propylamine, allylamine. — Par oxydation de mélanges d'hydroquinone, de SO^2 et d'éthylamine, de propylamine ou d'allylamine, je n'ai obtenu aucune précipitation, mais une coloration rouge qui vire rapidement au jaune avec l'éthylamine et la propylamine. Une addition de lessive de potasse donne alors à froid un précipité jaune qui augmente un peu après chauffage au bain-marie. Ici encore les di(alcoylamino)-quinone-disulfonates ne se sont pas formés ou bien alors, ils se sont rapidement décomposés en milieu alcalin.

L'acide hydroquinone-2,5-disulfonique se comporte de même avec ces trois amines, et l'acide hydroquinone-monosulfonique ne donne que des résines.

n-Butylamine. — L'oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfite de *n*-butylammonium est très rapide, la nature des produits formés dépend de la concentration en hydroquinone (14).

1° Lorsque cette concentration est 1/5 de molécule-gramme par litre, un précipité rouge apparaît rapidement ; après quelques jours d'agitation à l'air, il est devenu très abondant. Il est formé de deux composés : un dérivé monosulfoné, le 2,5-di(*n*-butylamino)-1,4-quinone-monosulfonate de *n*-butylammonium, et un dérivé disulfoné : le 2,5-di(*n*-butylamino)-

1,4-quinone-3,6-disulfonate de *n*-butylammonium, tous deux peu solubles dans l'eau froide.

2° Lorsque la concentration en hydroquinone est 1/2 mol.-g. par litre, aucun précipité ne se forme, du moins en quantité notable. Deux composés peuvent être extraits de la solution : un dérivé monosulfoné isomère du précédent et un dérivé disulfoné qui n'est autre que le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de *n*-butylammonium.

Les trois premiers composés prennent encore naissance soit à partir de l'acide hydroquinone-monosulfonique, soit à partir de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique oxydés en présence de *n*-butylamine.

Iso-butylamine, n-amylamine, iso-amylamine, cyclohexylamine. — Par oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence de ces quatre amines, j'ai obtenu de façon presque immédiate la formation des 2,5-di(alcoyl-amino)-1,4-quinone-3,6-disulfonates correspondants.

L'isobutylamine et la cyclohexylamine, oxydées en présence de SO² et d'hydroquinone, m'ont donné respectivement le 2,5-di(iso-butylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'isobutylammonium et le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium (13).

L'oxydation de la cyclohexylamine en présence d'acide hydroquinone-monosulfonique ne m'a donné que des résines.

Ethanolamine. — Cette base semble se comporter comme la monométhylamine. En oxydant par l'air un mélange d'hydroquinone et de sulfite d'éthanolammonium, je n'ai obtenu qu'un seul composé, il est monosulfoné ; le 2,5-di(éthanol-amino)-1,4-quinone-monosulfonate d'éthanolammonium ou plus probablement l'un de ses isomères imino-quinoniques (mais avec addition d'une molécule d'éthanolamine).

L'acide hydroquinone-monosulfonique, oxydé en présence d'éthanolamine, m'a donné le même composé.

En opérant l'oxydation par l'air de l'hydroquinone en

solution plus concentrée en cuivre et en éthanolamine, la liqueur donne un précipité de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'éthanolammonium.

Ethylène-diamine. — L'oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfite d'éthylène-diamine est très lente, je n'ai pas isolé dans ce cas de dérivés sulfonés, produits d'oxydation, mais des composés d'addition dont je parlerai au chapitre VI.

CHAPITRE III

DEUX AUTRES MODES DE FORMATION DE QUELQUES ACIDES

2,5-DI(ALCOYLAMINO)-1,4-QUINONE-3,6-DISULFONIKES

La tétrachloro-*p*-quinone réagit sur le sulfite neutre ou acide de potassium en solution aqueuse pour donner simultanément le 2,5-dichloro-hydroquinone-3,6-disulfonate de potassium (VII) ⁽¹⁾ et le thiochronate de potassium (VIII) ⁽²⁾ (27) :



Les deux atomes de chlore du premier et trois des groupes sulfonés du second présentent une certaine « mobilité » puisque ces deux composés, chauffés en solution aqueuse alcalinisée par KOH, donnent un précipité cristallin, sel tétrapotassique de l'acide euthiochronique ⁽¹⁾ (IX) (le premier avec absorption d'oxygène). Ce genre de réaction ne se passe pas aussi facilement d'habitude. D'ailleurs l'acide 2,5-dichloro-hydroquinone-3,6-disulfonique perd également ses deux

⁽¹⁾ La constitution de l'acide 2,5-dichlorohydroquinone 3,6-disulfonique et celle de l'acide euthiochronique seront établies p. 30 à 32.

⁽²⁾ La constitution de l'acide thiochronique adoptée ici a été établie par C. Loring Jackson et S. A. Beggs (29).

atomes de chlore lorsqu'on le chauffe avec NO^2Na et donne un acide nitro-dihydroxy-quinone-sulfonique :



J'ai pu obtenir aussi facilement des réactions de substitution avec certaines amines primaires (16).

§ 1. — **Action de l'acide 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonique sur les amines primaires.**

Si à une solution de 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonate de potassium on ajoute quelques gouttes de cyclohexylamine et si on agite un peu, la liqueur prend une teinte brune, puis au bout de quelques secondes précipite le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium, facilement caractérisable par l'action des alcalis (voir p. 22) et celle des acides étendus (voir p. 23).

La *n*-amylamine, l'iso-amylamine, la *n*-butylamine et l'iso-butylamine se comportent de façon tout à fait analogue. La propylamine, l'éthylamine, la monométhylamine et l'ammoniac, ne donnent aucun précipité. A cause des difficultés de préparation du réactif, je n'ai pas étudié cette réaction de façon plus approfondie.

Il est probable qu'elle pourra être étendue à un grand nombre de composés aminés.

§ 2. — **Action de l'acide thiochronique sur les amines primaires.**

Une solution chaude, à peu près saturée (20 o/o) de thiochronate de potassium, additionnée de quelques gouttes de cyclohexylamine, rougit et, rapidement se dépose un précipité de 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium cristallisé en fines aiguilles.

Comme avec le 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonate de potassium, la précipitation commence à peu près immédiatement dans le cas de la *n*-amylamine, l'iso-amylamine, la *n*-butylamine, et l'iso-butylamine. Ces précipités sont identiques à ceux obtenus avec l'acide-2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonique.

La propylamine, l'éthylamine, la monométhylamine, l'éthanolamine donnent également un précipité, mais ce n'est que le sel tripotassique de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique.

Cette réaction ne permet donc pas jusqu'à présent de compléter la liste des acides 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfoniques. Cependant elle pourrait probablement être étendue à d'autres amines.

Le remplacement d'un groupe sulfoné par un groupe aminé n'est pas inattendu, il est par exemple bien connu que l'acide anthraquinone-1-monosulfonique et l'ammoniac aqueux à 180° donnent l'amino-anthraquinone; la réaction que j'ai décrite s'effectue avec une facilité exceptionnelle.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES COMPOSÉS OBTENUS

La description détaillée de chacun des composés azotés et sulfurés que j'ai obtenus par les procédés indiqués aux chapitres II et III est donnée dans la deuxième partie de ce mémoire. Je me propose ici d'exposer quelques propriétés générales de cette nouvelle série de corps.

§ 1. — Propriétés physiques.

Les acides ou leurs sels sont des corps donnant en général de beaux cristaux, dont la couleur varie de l'orangé au rouge sang. Le sel diammonique de l'acide 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonique, fait exception puisqu'il est jaune pâle, mais le sel monoammonique est rouge vif et l'acide lui-même rouge orangé.

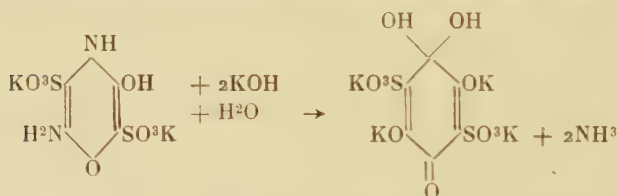
La solubilité dans l'eau, des sels d'ammonium ou des amines correspondant au groupe azoté fixé sur la molécule, décroît lorsque le poids moléculaire augmente.

La solubilité de tous ces corps dans les solvants organiques usuels est en général faible. Par exemple les combinaisons obtenues à partir de la *n*-butylamine ou de l'isobutylamine se dissolvent un peu dans l'alcool méthylique ou éthylique chauds, mais toutes les autres sont insolubles.

§ 2. — Action des lessives alcalines étendues.

Toutes les combinaisons du groupe que nous examinons se dissolvent dans une solution étendue de potasse tiède, puis rapidement, surtout si l'on porte à l'ébullition, la liqueur vire au jaune ou au jaune orangé en même temps que l'on perçoit l'odeur de l'ammoniaque ou de l'amine correspondante; tous les groupements aminés sont ainsi remplacés par des oxhydriles et tous les groupes iminés par des oxygènes quinoniques.

Deux cas sont alors à considérer : si le composé traité par KOH est un dérivé disulfoné, on voit apparaître à chaud, en solution concentrée, après refroidissement, en solution étendue, des aiguilles jaunes, sel tétrapotassique, de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique; si c'est un



dérivé monosulfoné, on voit apparaître après refroidissement de préférence à la glacière, de très longues aiguilles orangées, sel tripotassique de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonique.

Il est intéressant de rappeler que ces deux combinaisons avaient été obtenues par Pinnow (45) en oxydant un mélange alcalin d'hydroquinone et de sulfite de potassium, ou bien les acides hydroquinone-2,5-disulfonique et hydroquinone-monosulfonique par la liqueur cupro-potassique.

J'ai vérifié, dans le cas du 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate-diammonique, que la réaction précédente est quantitative.

§ 3. — Action des acides.

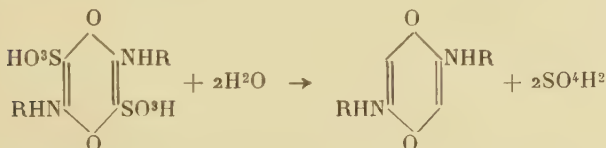
A. — Action des acides étendus.

Les acides étendus n'agissent pas de façon uniforme comme les alcalis.

Les dérivés mono et disulfonés de la 2,5-diamino-1,4-quinone et des 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinone que j'ai préparés, en présence de HCl étendu portés à l'ébullition, perdent en quelques instants leurs groupes sulfonés à l'état d'acide sulfurique en même temps que se forment les 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones correspondantes, insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis, solubles dans l'alcool à chaud, d'où elles cristallisent par refroidissement.

A froid, la réaction est plus lente, elle est complète en quelques heures.

La même action se produit en présence d'acide acétique « cristallisable », à chaud, les di(alcoylamino)-quinones cristallisent alors par refroidissement :



J'ai vérifié dans le cas du 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium que l'hydrolyse libère la quantité théorique d'acide sulfurique.

Une instabilité aussi grande de dérivés sulfonés en milieu faiblement acide est remarquable; c'est une propriété attribuée généralement aux éthers sulfuriques des phénols (voir p. 5).

Ici, la nature sulfonique des groupements éliminés n'est pas en question; en effet, j'ai déjà indiqué la formation facile des combinaisons hydrolysables précédentes par oxydation

d'une solution d'amine et d'acides hydroquinone-mono ou bien disulfonique, qui sont des dérivés sulfonés types; d'autre part, l'hydrolyse des acides 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfoniques ne libère pas de fonctions phénols, comme ce serait le cas si l'on avait affaire à des éthers sulfuriques.

Les autres combinaisons que j'ai préparées à partir de l'hydroquinone et de sulfites d'ammonium ou d'amines ne présentent pas la même sensibilité vis-à-vis des acides; chauffées de longues heures en présence de HCl étendu ou concentré, elles donnent de petites quantités de résines noirâtres indiquant une décomposition beaucoup moins simple et beaucoup plus lente que dans les exemples précédents. Les acides peuvent donc être isolés facilement de leurs sels, ce qui ne pourrait être le cas pour le premier groupe. Un exemple est remarquable, celui du *x*-hydroxy-*y*-*n*-(butylamino)-1-(*n*-butyl-imino)-4-quinone-monosulfonate de *n*-butylammonium, qui n'est pas du tout hydrolysé en milieu acide, tandis que son isomère, le 2,5-di-*n*-butylamino)-1,4-quinone-monosulfonate de *n*-butylammonium, l'est immédiatement; peut-être y aurait-il là un fait général.

B. — Action de l'acide sulfurique concentré.

a) *Hydrolyse*. — Dans le cas où je n'ai pu réussir à éliminer les groupes sulfonés par les acides étendus, j'ai essayé l'action de l'acide sulfurique concentré à 160°-170°. Le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium m'a donné la 2,5-diamino-1,4-quinone. Dans tous les autres cas, je n'ai pu mettre en évidence un résultat.

b) *Colorations*. — La 2,5-diamino-1,4-quinone et son dérivé disulfoné, les 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinone (alcoyle = *n*-butyle, iso-butyle, *n*-amyle, isoamyle, cyclohexyle) et leurs dérivés mono ou disulfonés se dissolvent à chaud dans SO⁴H² (*d* = 1,83) avec une coloration jaune orangé peu intense:

par addition d'une petite quantité d'eau, la coloration vire au violet, puis une nouvelle dilution produit un précipité.

Il serait téméraire de vouloir étendre cette propriété à toutes les 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones et à leurs dérivés, car la 2,5-dianilino-1,4-quinone donne avec SO^4H^2 concentré une coloration non plus rouge orangé, mais rouge violacé intense.

Le 2-amino-5-hydroxy-1-imino-4-quinone (33) ainsi que l'acide *x*-hydroxy-*y*-(*n*-butylamino)-1-(*n*-butylimino)-4-quinone-3 (ou 6)-sulfonique donnent dans les mêmes conditions une coloration rouge violacé intense. Il en est de même pour les composés monosulfonés obtenus avec la monométhylamine et l'éthanolamine, pour lesquels je ne suis pas parvenue à décider entre les formes quinone et imino-quinone. La coloration violette, obtenue avec SO^4H^2 concentré, qui subsiste par dilution dans l'eau, est un indice en faveur de la deuxième forme. Il faut cependant prendre garde que la 2,5-dianilino-1,4-quinone donne cette réaction avec SO^4H^2 concentré, et que le dérivé disulfoné imino-quinonique obtenu avec NH^3 ne la donne pas.

§ 4. — Réduction.

Les composés stables en milieu acide peuvent être réduits de préférence par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, à chaud. Les autres sont réduits à chaud par une solution d'hydrosulfite de sodium venant d'être préparée. En général le leuco-dérivé assez peu soluble cristallise par refroidissement.

J'ai pu obtenir très purs les leuco-dérivés des acides 2,5-diamino 1,4-quinone-3,6-disulfonique et *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonique par réduction de leurs sels d'ammonium par l'hydrogène en présence

d'amiante platinée, puis évaporation du filtrat en milieu acide (18).

Tous ces leuco-dérivés paraissent beaucoup plus facilement oxydables par l'air en milieu neutre ou alcalin qu'en milieu acide. Tous régénèrent de cette façon le produit primitif.

CHAPITRE V

CONSTITUTION DE DIVERSES COMBINAISONS

Constitution de l'acide β -hydroquinone-disulfonique. — Trois dérivés sulfonés de l'hydroquinone, nombre que prévoit la théorie, sont connus depuis longtemps, mais jusqu'ici les positions relatives des groupes sulfonés n'ont pas été précisées. On désigne ces isomères par les préfixes α , β , γ , attribués dans l'ordre de leur découverte.

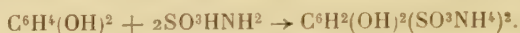
L'acide α -hydroquinone-disulfonique fut obtenu par O. Hesse (28) en traitant l'acide quinique par l'acide sulfurique; Joh. Pinnow donne comme probable la position *ortho* en s'appuyant sur des raisons peu probantes (voir p. 31).

L'acide β , obtenu sans doute également par O. Hesse en sulfonant directement l'hydroquinone, fut reconnu distinct de son isomère α par Carl Græbe (21), qui le prépara encore par hydrolyse de l'acide thiochronique en milieu acide. Nous avons vu que l'acide β -hydroquinone-disulfonique se forme par oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfites, dans des conditions diverses. Pinnow (46) donne comme probable la position *para*, mais ses considérations manquent de rigueur (voir p. 31).

L'acide γ fut préparé par H. Wilsing (61), par action de l'eau sur le diazo de l'acide 4-amino-phénol- α -disulfonique. Dans un brevet pris par la firme Carl Jäger (30), les positions 2,6 sont attribuées aux groupes sulfoniques de ce dernier acide, cela sans raisons explicites.

Il en est de même dans deux mémoires russes récents (35 et 36).

Enfin Adolfo Quilico (47) a préparé, en chauffant un mélange d'hydroquinone et d'acide amino-sulfonique, l'hydroquinone-2-5-disulfonate d'ammonium :



Les positions relatives 2,5 résultent de ce que le sel de potassium correspondant, traité successivement par PCl^5 et SOCl_2 est transformé en 1,2,4,5-tétrachlorobenzène.

Malheureusement A. Quilico ne s'est pas préoccupé d'identifier son acide à l'un des 3 isomères signalés plus haut.

Cherchant à résoudre cette question, j'ai pu obtenir, par le procédé de A. Quilico, avec un rendement faible, un hydroquinone-disulfonate d'ammonium dont le diagramme de rayons X est identique à celui du β -hydroquinone-disulfonate d'ammonium (planche I). Les sels de potassium correspondants se distinguent de leur isomère α par l'absence de précipitation par CaCl_2 (21) et de leur isomère γ par 4 molécules d'eau de cristallisation au lieu de 1.

Doit-on conclure de ce fait que les groupes sulfoniques sont en *para* dans l'acide β -hydroquinone-disulfonique de Græbe? Un doute subsiste, car A. Quilico décrit trop sommairement le composé qu'il a transformé en 1,2,4,5-tétrachlorobenzène, pour que je puisse, tenant compte du rendement minime, affirmer avoir obtenu le même.

Par deux ensembles de réactions très différentes, j'ai réussi à confirmer la position relative *para* des groupes sulfoniques.

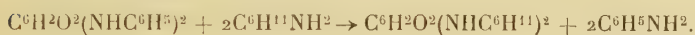
A. — Oxydé par l'air en solution aqueuse, en présence de cyclo-hexylamine et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, l'acide β -hydroquinone-disulfonique (X) fixe deux molécules de cyclohexylamine, pour donner avec un excellent rendement le sel de cyclo-hexylammonium d'un acide di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-disulfonique (XI). Traité par un acide dilué, ce dernier perd ses deux groupes SO^3H à l'état de SO^3H_2 . Si le composé résultant est le 2-5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone (XII),

les deux positions libérées par le départ des groupes sulfoniques sont en *para* ; c'est ce que je vais établir.

Constitution du 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone. — Ce corps, qui n'avait pas encore été décrit, possède des propriétés analogues à la 2,5-dianilino-1,4-quinone (XIII) : insolubilité dans l'eau, les acides dilués et les lessives alcalines.

Il peut être préparé de façon semblable à la 2,5-dianilino-1,4-quinone, par action de la cyclohexylamine (au lieu de l'aniline) sur la quinone, en solution alcoolique.

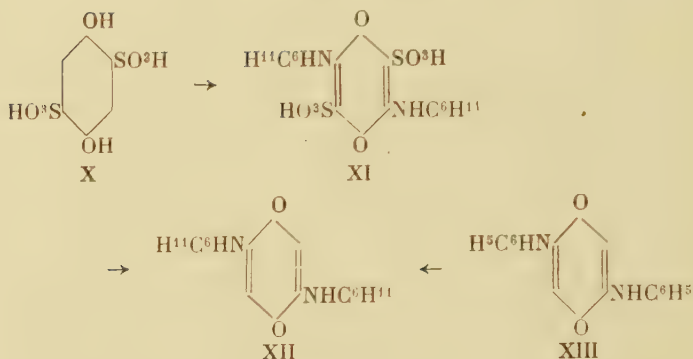
Enfin, j'ai pu l'obtenir avec un bon rendement, par ébullition prolongée de la cyclohexylamine contenant en suspension la 2,5-dianilino-1,4-quinone :



C'est l'ensemble de ces considérations qui permet de lui attribuer la formule que je propose, car il faut se méfier d'un échange possible d'un oxygène quinonique et d'un groupe NC^6H^{11} au cours de la réaction précédente, j'ai en effet obtenu un phénomène analogue lorsque le 2,5-diamino-1,4-quinone-3-6-disulfonate d'ammonium est chauffé en présence d'ammoniaque.

Je rappellerai les réactions qui établissent la constitution de la 2,5-dianilino-1,4-quinone.

Ce corps peut être obtenu (41) par action de l'aniline sur la 2,5-dihydroxy-1,4-quinone ; lui-même, traité par NO^3H (40), donne l'acide nitrannique qui se forme également (24) par l'action de NO^3H sur l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-dicarbonique, avec élimination de CO^2 . L'éther diéthylique de ce dernier acide s'obtient par oxydation de l'éther diéthylique de l'acide hydroquinone-2,5-dicarbonique. La constitution de celui-ci résulte de sa formation par condensation de deux molécules de dibromo-acétylacétate d'éthyle en présence de sodium (19).



B. — J'ai pu confirmer plus récemment la position relative *para* des deux groupes sulfonés de l'acide β -hydroquinone-disulfonique de la façon suivante : l'oxydation de cet acide en présence d'ammoniaque conduit à un composé, le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, qui traité par SO^3H^2 concentré donne la 2,5-diamino-1,4-quinone.

Constitution du 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonate de potassium. — Dans le Traité de Beilstein (11, 301), l'un des composés obtenus par action de SO^3Na^2 sur la tétrachloro-*p*-quinone est décrit sous le nom de 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonate de potassium (VII, p. 18). Une lecture attentive des références citées dans les articles correspondants m'ont permis de constater qu'aucune réaction n'a été signalée qui fixe les positions relatives des groupes portés par le noyau benzénique ou quinonique. Aucun auteur n'a jusqu'ici proposé explicitement les constitutions, d'ailleurs vraisemblables, indiquées par le Traité de Beilstein. Les formules correspondantes se trouvent bien imprimées dans un mémoire de Nietzki et Alfred Humann (42), mais il est évident à la lecture que c'est en vue de présenter clairement des réactions assez compliquées. De là vient probablement l'indication prématurée donnée par le Traité de Beilstein.

J'ai indiqué (chapitre III, § 1) que ce dichlorohydroquinone-disulfonate de potassium réagit facilement sur la cyclohexyl-

amine pour donner le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium. Les deux groupes sulfonés qui ne sont pas intervenus au cours de la réaction sont en *para*. Les deux atomes de chlore étaient donc en *para*. Ceci confirme d'ailleurs le mécanisme le plus simple à imaginer, de la réaction que j'ai décrite : oxydation de la fonction *p*-diphénol donnant la fonction *p*-quinone et remplacement des deux Cl par deux groupes azotés.

Constitution du 2,5-dihydroxy-1,4 quinone-3,6-disulfonate de potassium. Son identité avec l'euthiochronate de potassium et avec un composé obtenu par Pinnow. — En traitant le 2,5-dichlorhydroquinone-3,6-disulfonate de potassium (VII, p. 18), ou bien le thiochronate de potassium (VIII, p. 18), par la lessive de potasse à chaud, Hesse (27) a obtenu un composé décrit dans le Traité de Beilstein (11, 353 ; suppl. 11-12, 92) sous le nom de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium. Sa constitution résulte du premier procédé signalé par Hesse, mais le numérotage des positions était prématuré, puisqu'en réalité la constitution du 2,5-dichlorhydroquinone-3,6-disulfonate de potassium était mal connue ⁽¹⁾.

D'autre part, Joh. Pinnow (45) a décrit un dihydroxyquinone-disulfonate de potassium qu'il ne paraît pas avoir identifié à celui de Hesse et pour lequel il donne comme probables (46) les positions *para* des groupes SO_3H et OH . Voici ses considérations :

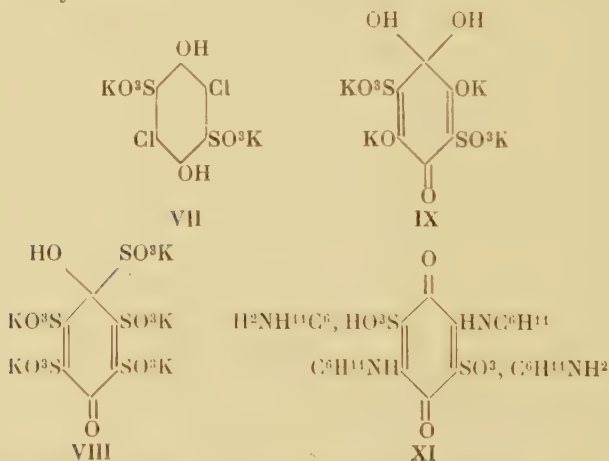
1° Il ressemble au 2,5-dihydroxy-1,4-quinone ; 2° l'acide β -hydroquinone-disulfonique d'où il dérive n'est pas un dérivé *ortho*-disulfoné car il est probable que c'est le cas pour l'acide α -hydroquinone-disulfonique, puisque celui-ci chauffé en présence d'acide sulfurique et d'anhydride phtalique donne la quinizarine. Ce raisonnement manque évi-

⁽¹⁾ C. Loring, Jackson et S. A. Beggs d sent, en 1914, avoir tenté sans succès d'établir la constitution de l'acide euthiochronique (29).

demment de rigueur, d'autant plus que la propriété 2° est également celle de l'acide β -hydroquinone-disulfonique (3).

Enfin, j'ai moi-même obtenu par action d'une lessive de potasse sur le sel de cyclohexylammonium de l'acide 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonique (XI) un 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium ; sa formule (IX) résulte de ce mode de formation.

Les sels tétrapotassiques de l'acide euthiochronique, de l'acide de Pinnow et de celui que j'ai moi-même préparé apparaissent sous le même aspect ; ils sont insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans les lessives alcalines étendues, insolubles dans l'alcool, l'acétone, et les solvants usuels même bouillants. De plus, leurs diagrammes de diffraction de rayons X de Debye-Scherrer (planche II) sont superposables. Il est alors légitime de conclure à leur identité. En tenant compte, en ce qui concerne l'hydratation



d'un des groupes CO, des remarques de Pinnow, j'adopte-
rai (IX) comme formule.

Constitution des 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones et des acides 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfoniques hydrolysables en milieu acide. — La position relative *para*

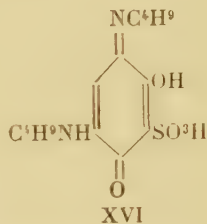
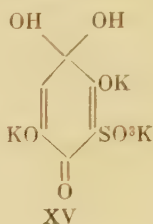
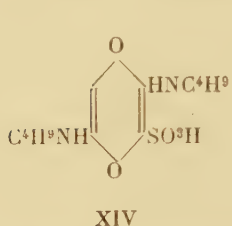
des deux groupes sulfonés résulte de la formation des acides 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfoniques par oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence des amines primaires correspondantes. Les deux positions libres des 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones se trouvent en *para* ; cela résulte de leur formation par hydrolyse du dérivé disulfoné correspondant. L'analogie de leurs propriétés (couleur rouge clair, insolubilité totale dans l'eau, les acides et les alcalis étendus) avec celles de la 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone ; la formation des acides disulfonés correspondants, par action de l'acide 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonique sur les amines primaires achève de justifier le nom qui leur est attribué.

Rolla N. Harger (26) n'a pas précisé la constitution des di(alcoylamino)-quinones qu'il a préparées par oxydation de l'hydroquinone en présence d'amines ; il faut faire exception cependant pour la 2,5-di(méthylamino)-1,4-quinone identique à un produit étudié par Mylius (38) et Kehrman (32).

Or la di(isobutylamino)-quinone, la di(isoamylamino)-quinone, qu'il décrit sont identiques aux produits que j'ai obtenus : en particulier les points de fusion sont les mêmes. Les autres combinaisons préparées par Harger, de propriétés voisines de celles des deux précédentes sont probablement aussi des 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones.

Constitution de l'acide 2,5-di-(n-butylamino)-1,4-quinone-monosulfonique, de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonique et de l'acide x-hydroxy-y-(n-butylamino)-1-(n-butylimino)-4-quinone-monosulfonique. — La constitution du premier de ces corps (XIV) résulte de sa transformation en 2,5-di(n-butylamino)-1,4-quinone lorsqu'il est chauffé en milieu acide. Par addition de la lessive de potasse il donne le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium, dont la constitution résulte de ce mode de formation. Celui-

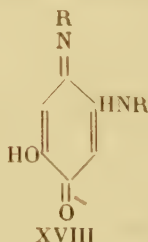
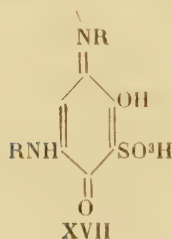
ci est probablement identique à un composé obtenu par Pinnow (45). J'adopterai la formule XV :



dans laquelle un groupe CO quinonique est hydraté comme dans le dérivé disulfoné correspondant.

Le troisième corps (XVI), isomère du premier, n'est pas hydrolysable, la détermination de sa constitution devient alors plus difficile, mais le nombre des formules possibles est restreint. Par action de la potasse il donne le 2-5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium et comme dans ce dernier, la position libre est donc en *para* par rapport au groupe sulfoné.

Par réduction, les deux isomères donnent deux leuco-dérivés différents, régénérant le produit primitif par oxydation, il faut donc admettre que dans le second, les groupes oxygénés et azotés ne sont plus respectivement en *para*, c'est un dérivé de la 1-butylimino-4-quinone; il reste deux positions possibles pour les groupes oxhydrides et butylimino (XVII) et (XVIII) et dans chaque cas deux positions possibles pour le groupe sulfonique. Cela fait en tout quatre formules entre lesquelles il m'est impossible actuellement de choisir.



Constitution des dérivés obtenus à partir de la monométhylamine et de l'éthanolamine. — Par action de la potasse, ils donnent le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium, la position libre est donc en *para* par rapport au groupe sulfonique.

Ils ne sont pas hydrolysables et je n'ai pu obtenir d'isomères comme à partir de la *n*-butylamine, il est donc pour l'instant impossible de préciser s'il s'agit de dérivés de la *p*-quinone ou de la *p*-alcoylimino-quinone.

C'est la deuxième forme qui paraît la plus probable, car ils donnent avec SO^4H^2 concentré une coloration violette intense (voir p. 25).

Dans le cas du dérivé de l'éthanolamine, cette hypothèse permettrait d'expliquer l'addition de deux molécules de la base par la présence de deux fonctions acides : SO^3H et OH .

Constitution des composés disulfonés obtenus à partir de l'ammoniac. — Les deux SO^3H sont en *para* à cause de la formation de ces composés à partir de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique.

L'un d'eux est un dérivé de la 2,5-diamino 1,4-quinone, car traité par SO^4H^2 concentré il donne ce produit.

Son isomère n'est pas la forme diimine correspondante, car il donne un leuco-dérivé distinct de l'acide 2,5-diamino-hydroquinone-3,6-disulfonique. Ce ne peut donc être qu'un dérivé de la *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone (*x*, *y* = 2,5 ou 5,2).

CHAPITRE VI

SELS ET COMBINAISONS D'ADDITION DES DIPHÉNOLS

Selon une idée déjà ancienne de Kekulé, avant de réagir de façon plus profonde, les corps commencent par donner de simples combinaisons d'addition.

En fait, à partir des sulfites de cupri-alcoylammonium et d'hydroquinone, c'est dans un cas où l'hydroquinone n'est pas sensiblement oxydée, et grâce à cette circonstance, que j'ai obtenu une telle combinaison, l'amine utilisée était l'éthylène-diamine $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2$.

Des combinaisons d'addition se forment également à partir des autres diphénols les plus simples : la résorcine et la pyrocatéchine.

Il est encore possible d'en obtenir lorsque Cu est remplacé par Ni, Zn, Cd.

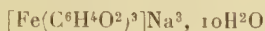
Je vais essayer d'indiquer le cadre général dans lequel elles prennent place.

§ 1. — Indications bibliographiques.

Les phénols et plus particulièrement les trois diphénols les plus simples sont susceptibles de donner, souvent à l'état cristallisé :

1° des *sels métalliques*, par exemple $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^2\text{Na}^2$ (7). La liste n'est pas longue en ce qui concerne l'hydroquinone et la résorcine ; presque tous sont des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux. La pyrocatéchine et d'une façon géné-

rale les polyphénols ayant deux OH en *ortho*, peuvent donner des sels complexes dont le type est le tripyrocatechine-ferrate de sodium :



signalé par R. F. Weinland et Karl Binder (57).

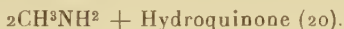
En solution aqueuse alcaline ce corps ne donne pas les réactions de l'ion ferrique, il doit être comparé au ferricyanure de sodium, par exemple.

La liste de ces complexes est aujourd'hui fort longue car le fer peut être remplacé par d'autres métaux.

Jusqu'ici de telles combinaisons n'ont pu être, à ma connaissance, obtenues avec la résorcine ou l'hydroquinone.

2° des *combinaisons d'addition avec les bases azotées* : elles peuvent être considérées comme des sels.

Particulièrement intéressantes pour nous sont les combinaisons d'addition obtenues avec l'ammoniac ou les amines aliphatiques primaires les plus simples, par exemple :



Rolla N. Harger en a décrit un certain nombre (25).

Quelquefois d'ailleurs, la proportion de base est supérieure à 2 molécules pour 1 d'hydroquinone, comme dans :



3° des *combinaisons d'addition avec des acides* ; par exemple :



Il est possible que la formation de ces composés doive être attribuée aux propriétés basiques de l'oxygène.

4° des *combinaisons avec des sels* ; par exemple :



Toute une série de combinaisons de l'hydroquinone et de la pyrocatechine avec les sels de potassium, calcium, magnésium des acides gras a été indiquée par Weinland et Barlöcher (59).

Il est possible que le phénol soit fixé sur l'ion métallique.

5° des *combinaisons avec des composés organiques* de fonctions diverses : alcools, aldéhydes, cétones, éthers-sels, amides.

**§ 2. — Combinaisons d'addition des diphénoles
à partir de solutions de sulfites métalliques
et d'éthylène-diamine.**

Préparation. — J'ai d'abord cherché à obtenir des combinaisons d'addition en milieu assez dilué ; dans les cas où aucun cristal ne s'est formé, j'ai ensuite expérimenté une solution plus concentrée.

Procédé A (milieu dilué). — A une solution contenant éthylène-diamine 1,2 mol.-g. ; SO² 0,5 mol.-g. ; hydroxyde métallique 0,07 mol.-g. par litre, on ajoute 0,17 mol.-g. de diphénoles.

Procédé B (milieu concentré). — A une solution contenant : éthylène-diamine 3,2 mol.-g. ; SO² 1,3 mol.-g. ; hydroxyde métallique 1,2 mol.-g. par litre, on ajoute 0,9 mol.-g. de diphénoles.

Au bout d'un temps variant de quelques minutes à plusieurs heures, de beaux cristaux se déposent.

Produits obtenus. — La composition des produits obtenus par le procédé A est indiquée dans le tableau ci-dessous.

Pour l'écriture rigoureuse de certaines des formules, il faudrait prendre soin de retrancher deux atomes d'hydrogène qui ont été remplacés par un atome de métal.

Les combinaisons marquées d'un astérisque ont été obtenues par le procédé B.

Hydroquinone	Résorcine
3 Hyd, 2 En, Cu, 2H ² O	* Rés. 2 En, SO ³ Cu, H ² O
3 Hyd, 2 En, Zn, 2H ² O	Néant
3 Hyd, 2 En, Cd, 2H ² O	Néant
* 6 Hyd, 7 En, 4SO ³ Ni, 8H ² O	Néant

Pyrocatéchine

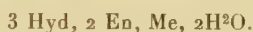
* 2 Pyro, En, Ni

* 2 Pyro, En, Cu, H²O

2 Pyro, En, Zn

5 Pyro, 3 En, 2 Cd, SO³Cd*Discussion.*1^o *Combinaisons de l'hydroquinone et de la résorcine (15).*

— Les produits obtenus avec l'hydroquinone et le cuivre, le zinc ou le cadmium correspondent à la formule générale :



Ils ne contiennent qu'une très faible quantité de soufre (0,03 o/o) qui peut être considérée comme provenant des eaux-mères entraînées mécaniquement. Enfin, dans le cas de l'hydroquinone et du zinc, j'ai vérifié que c'est le même composé qui a pris naissance avec l'une et avec l'autre des concentrations A et B employées. Il est donc vraisemblable que ce sont là des composés définis. Il en est de même pour le composé obtenu avec la résorcine, qui dissous dans l'eau cristallise par refroidissement ou par évaporation sans changement de composition.

Pour résoudre cette question en ce qui concerne la combinaison Ni-hydroquinone il y aurait lieu de faire une étude plus approfondie.

Si l'on compare les combinaisons obtenues avec l'hydroquinone et Cu, Zn ou Cd, à celle obtenue avec la résorcine et Cu, on voit que l'hydroquinone paraît se comporter comme un monoacide.

D'autre part la combinaison obtenue avec l'hydroquinone et le nickel est analogue à celle obtenue avec le cuivre et la résorcine, mais, comme il est visible dans les formules ci-dessous, une molécule d'éthylène-diamine est remplacée par deux molécules de diphénol :

$4\text{SO}^3\text{Cu}$, 8 éthylène-diamine, 4 résorcine, $4\text{H}^2\text{O}$;
 $4\text{SO}^3\text{Ni}$, 7 éthylène-diamine, 6 hydroquinone, $8\text{H}^2\text{O}$.

Ceci amène l'hypothèse que les molécules d'hydroquinone ou de résorcine qui ne servent pas à salifier le métal sont fixées coordinativement sur lui, la coordinence du diphenol étant 1 et celle de l'ion métallique 5.

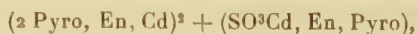
J'ai essayé, sans succès, d'obtenir une confirmation de cette hypothèse à l'aide de l'électrolyse ; la combinaison obtenue avec la résorcine s'y prête bien, car elle est très soluble dans l'eau et stable à l'air. La résorcine n'est pas transportée vers le pôle négatif ; ceci montre que les ions $[\text{Cu}(\text{NH}^2\text{CH}_2)_2]^{2+}$ libres ne fixent pas de résorcine, mais cette expérience ne permet pas de préjuger de la constitution des molécules neutres.

Technique. — Une solution à 10 o/o, mise dans un tube en U muni de deux robinets à grosse voie, est électrolysée entre électrodes de platine. Après 50 minutes, les robinets sont fermés et 10 cm³ de liquide sont prélevés dans chacun des compartiments. Après acidification, la résorcine est extraite par épuisement à l'éther. Avec une tension de 110 volts et une intensité de 80 milliampères, on trouve : pôle négatif 0 g. 280 de résorcine ; pôle positif 0 g. 258 ; milieu 0 g. 278 ; liquide primitif 0 g. 280 (théorie 0 g. 281) ; cuivre déposé à la cathode 0 g. 070 (théorie 0 g. 078).

La diminution de la concentration en résorcine du compartiment positif est probablement due à un phénomène d'oxydation.

2° *Combinaisons de la pyrocatechine* (17). — Les composés obtenus avec Cu, Zn, Ni ont même formule (à une molécule d'eau près) ; le type de combinaison 2 Pyro, 2 X, Me (dans lequel X représente une mono-base (pyridine, NH^3), Me un métal bivalent, était déjà connu.

Quant au composé obtenu avec Cd, on peut l'écrire :



c'est-à-dire qu'il est probablement en relation étroite avec les trois premiers. D'ailleurs (2 Pyro, En, Cd) a été préparé par G. Spacu et M. Kuras (54).

Constitution. — La combinaison pyrocatéchine-cuivre ressemble beaucoup au dipyrocatéchine-cuprate d'ammonium décrit par R. E. Weinland et Edmund Walter (60). En particulier, dans sa solution aqueuse, le cuivre paraît être assez masqué car le sulfure d'ammonium ne donne un précipité que peu à peu. Je l'écrirai donc :



La combinaison pyrocatéchine-zinc a été préparée par G. Spacu et M. Kuras (54); ils en discutent la constitution et préfèrent :



qui exprime l'hypothèse que l'éthylène-diamine est fixée sur le métal et que la combinaison n'est pas un électrolyte.

La composition moléculaire des dérivés de l'hydroquinone ou de la résorcine s'écarte beaucoup de celle des dérivés de la pyrocatéchine. Il serait intéressant de déterminer si à cet écart, correspond une opposition fondamentale de constitution, ou bien s'il n'existe entre les possibilités pour les diphénols de former des complexes qu'une différence de degré.

L'étude des combinaisons précédentes se heurte à une difficulté : leur solubilité dans l'eau est à peu près nulle, à l'exception de celle donnée par la résorcine.

CHAPITRE VII

APPLICATION DU

2,5-DIAMINO-1.4-QUINONE-3.6-DISULFONATE D'AMMONIUM, DU *x*-HYDROXY-*y*-AMINO-1-IMINO-4-QUINONE-3,6- DISULFONATE D'AMMONIUM, ET DU DÉRIVÉ MONOSULFONÉ OBTENU AVEC LA MONOMÉTHYLAMINE

Le premier des produits que j'avais préparé par oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfites donne des précipités avec divers acides aminés, en milieu chlorhydrique. J'avais espéré que les homologues de poids moléculaires plus grands donneraient des combinaisons encore moins solubles.

Malheureusement en milieu neutre, en solution aqueuse ou alcoolique, aucun précipité ne se forme. En milieu acide, ainsi que je l'ai indiqué déjà, la plupart des dérivés sulfonés des 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones sont décomposés rapidement; dans les autres cas je n'ai pu obtenir non plus de composés peu solubles.

Le premier terme de la série, le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, présente cependant, il me semble, quelque intérêt, ainsi que son isomère imino-quinonique et le composé monosulfoné obtenu à partir de la monométhylamine.

2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate diammonique (10). — On dissout 10 g. de ce corps dans 100 cm³ d'eau. A 1 cm³ 5 (1/2.000 mol.-g.) maintenue tiède au bain-marie, on ajoute 1/1.000 mol.-g. de la substance à expérimenter dissoute dans 1 cm³ d'un mélange d'un volume d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) et de deux volumes d'eau.

Quelquefois immédiatement (glycocolle, alanine), dans

beaucoup de cas après plusieurs heures (cystine), des cristaux se déposent. On peut en général les faire cristalliser à nouveau dans l'eau chaude.

Dans le cas du glycocolle que j'ai étudié d'un peu plus près, il est remarquable que la combinaison formée :



ne se dépose qu'en milieu acide; en milieu neutre, on n'observe aucune précipitation, même après 48 heures.

L'addition de germes ne produit alors aucun résultat tandis qu'une goutte d'acide chlorhydrique provoque la formation immédiate du sel de glycocolle.

Cependant les cristaux obtenus lavés à l'eau ne contiennent pas de chlore.

La quantité de glycocolle restant est de 2 g. par litre de solution.

Composés expérimentés. — Parmi les substances familières aux biologistes et qui donnent des précipités dans les conditions indiquées, on doit citer :

1° Des amino-acides aliphatiques ou isocycliques et certains de leurs dérivés : glycocolle, *d*-alanine, glycyl-glycine, *d*-alanyl-glycine, cystine, cystéine, asparagine, lysine, phényl-alanine, di-iodo-tyrosine (résultat négatif avec : *d*-valine, *l*-leucine, *l*-sérine, taurine, acide *l*-aspartique, acide *d*-glutamique, *d*-ornithine, *l*-tyrosine).

2° Des composés du groupe de l'urée ou de la guanidine : urée, allantoïne, guanidine, créatine, créatinine (résultat négatif avec : méthylguanidine, diméthylguanidine, agmatine).

3° Des combinaisons hétérocycliques du groupe de l'imidazol : histamine (résultat négatif avec l'histidine); du groupe de la pyrimidine : amino-uracile; du groupe de la purine : adénine, hypoxanthine, guanine (résultat négatif avec le groupe de la pyrrolidine : *l*-proline, oxyproline).

4° Des alcaloïdes animaux : colamine, neurine, putres-

cine, cadavérine, phényl-éthylamine, tyramine (résultat négatif avec la choline);

5° Des alcaloïdes végétaux : strychnine, brucine (résultat négatif avec la codéine).

Enfin des substances telles que : l'hydroxylamine, l'hydrazine, la semi-carbazide, l'aniline, la phénylhydrazine forment aussi des précipités cristallisés.

Acide x-hydroxy-y-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonique (11). — Cet acide donne aussi des sels avec des substances possédant une ou plusieurs fonctions basiques, mais les solubilités paraissent en général plus grandes qu'avec le composé précédent. Sur les 50 composés expérimentés, quelques-uns seulement ont donné des précipités cristallisés. Ce sont la di-iodotyrosine, la créatine, l'adénine, l'hypoxanthine, la guanine, la putrescine, la cadavérine, la β -phényl-éthylamine, la brucine, la strychnine.

Dérivé monosulfoné obtenu à partir de la monométhylamine. — Une solution à 30 o/o de ce produit traitée par un excès d'acide chlorhydrique laisse déposer immédiatement un précipité rouge, qui est l'acide monosulfonique de ce dérivé.

Cet acide est très peu soluble dans l'eau, mais en présence de composés présentant une fonction basique, il se dissout, surtout à chaud. Par refroidissement cristallisent quelquefois des sels plus ou moins solubles. C'est ce qui se produit avec le glycolle, l'arginine, la cystine, l'histidine, la créatine, la brucine (12).

Précipitation du glycolle d'un hydrolysat de gélatine, ou de soie. — 2 g. de gélatine Merck traités par 20 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) 8 heures à l'ébullition avec réfrigérant ascendant sont additionnés de 5 g. de 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium dissous préalablement dans 40 cm³ d'eau chaude. Par refroidissement se dépose un précipité de 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-di-

sulfonate de glycolle (1 g. 5) ce qui correspond à 0 g. 50 de glycolle c'est-à-dire à 25 o/o de glycolle.

Pour isoler le glycolle il suffit de traiter la solution chaude de son sel par un léger excès d'eau de baryte, il se forme un précipité qu'on filtre. Le filtrat obtenu est traité par la quantité juste suffisante de SO_3H^2 N/5 pour éliminer l'excès de baryte et on filtre. Le nouveau filtrat est concentré dans le vide sulfurique, on obtient ainsi le glycolle qu'on reprend par l'eau et le noir animal, filtre et concentre dans le vide sulfurique.

A partir du précipité de 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate de baryum, le réactif peut être facilement régénéré.

Du glycolle peut être de même isolé à partir d'un hydrolysate de soie.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATIONS ET TECHNIQUES DIVERSES

§ 1. — Oxydation du monophénol.

Oxydation d'un mélange de phénol et de sulfite d'ammonium par l'hydroxyde cuivrique et l'oxygène, à la température du laboratoire.

On agite pendant environ 100 heures, dans une atmosphère d'oxygène, le mélange suivant : sulfite d'ammonium 60 g. (1/2 mol.-g.); hydroxyde cuivrique 50 g. (1/2 mol.-g.); ammoniacque 250 cm³ à 20 0, 0 (5.2 mol.-g.); phénol 25 g. (1/4 mol.-g.); eau distillée q. s. pour 1 000 cm³.

200 g. de baryte, dissous dans le minimum d'eau, sont ensuite ajoutés et on évapore dans le vide à faible volume de façon à chasser l'ammoniacque. On fait barboter CO², tant qu'un précipité se forme. Après filtration et évaporation à sec, on reprend à reflux par l'alcool à 50 0, 0. Après évaporation de l'alcool, le résidu (environ 7 g.) est dissous dans 15 cm³ d'eau. On ajoute 40 cm³ d'alcool à 95° et après filtration, on évapore l'alcool.

Le produit obtenu donne, en solution dans l'eau, une coloration violette intense avec FeCl³; sa composition centésimale correspond à un phénol-sulfonate de baryum.

Afin d'obtenir un produit pur, il est cependant préférable

de transformer ce produit en sel d'ammonium, par addition de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ en quantité juste suffisante.

Après cristallisation dans l'eau, l'*o*-phénolsulfonate d'ammonium est identifié par l'action de la potasse fondue qui donne la pyrocatéchine et par l'analyse élémentaire :

C 0/o, 37,94 ; H 5,11 ; N 7,14 ; S 16,06. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4\text{NS}$: C 0/o 37,66 ; H 4,74 ; N 7,32 ; S 16,77.

Oxydation du phénol par l'air en présence de sulfite d'ammonium et d'hydroxyde cuivrique, à chaud (85°).

Une solution contenant : phénol 50 g. (1/2 mol.-g.) ; hydroxyde cuivrique 100 g. (1 mol.-g.) ; ammoniacque à 20 0/o 250 cm³ (5/2 mol.-g.) ; sulfite d'ammonium 30 g. (1/4 mol.-g.) ; eau distillée 500 cm³, est portée au bain-marie à 85°.

Après filtration, cette solution est traitée par 400 g. de baryte hydratée ; filtrée à nouveau, elle est concentrée dans le vide, de la baryte cristallisée se dépose d'abord, elle est filtrée et le filtrat est traité par un courant de CO^2 . Le précipité de CO^3Ba formé est essoré et le filtrat concentré à sec dans le vide. Le résidu d'évaporation à sec est repris par l'alcool à 85 0/o à chaud, une partie se dissout ; la partie insoluble contient surtout du dithionate de baryum.

La partie soluble dans l'alcool est transformée en sel d'ammonium en la traitant par le sulfate d'ammonium en quantité juste suffisante, évaporée à sec, et reprise par l'alcool à reflux ; par refroidissement et ensuite par évaporation de l'alcool se déposent de beaux cristaux d'*o*-phénol-sulfonate d'ammonium.

§ 2. — Oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfites.

Oxydation d'un mélange d'hydroquinone et de sulfite d'ammonium par l'oxygène de l'air seul. Procédé de pré-

paration de l'hydroquinone-2,5-disulfonate d'ammonium.

1° *Hydroquinone disulfonate d'ammonium.* — Un courant d'air barbote dans le mélange suivant : hydroquinone 55 g. (1/2 mol.-g.) ; sulfite d'ammonium 230 g. (2 mol./g.) ; ammoniacque à 20 o/o 1 000 cm³ (10 mol.-g.) ; eau distillée q. s. pour 4 litres. Après 3 semaines, le produit brut de la réaction est concentré dans le vide. Bientôt des cristaux se déposent, qu'on filtre et purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

On obtient alors environ 25 g. d'hydroquinone-2,5-disulfonate d'ammonium pur, $C^6H^2(OH)_2(SO_3NH_4)_2$.

2° *Acide hydroquinone-2,5-disulfonique.* — 25 g. d'hydroquinone-2,5-disulfonate d'ammonium sont dissous dans 100 cm³ d'eau et additionnés de 75 g. de Ba(OH)². 8H²O dissous dans 250 cm³ d'eau chaude. Le précipité obtenu est essoré. Il contient plus de baryum que ce qui correspondrait à la formule $C^6H^2(OH)_2(SO_3)_2Ba$. Repris par l'eau pour le délayer, après dosage de baryum, il est mis en suspension dans le volume calculé d'acide sulfurique normal. On fait bouillir 10 minutes, on laisse reposer la nuit et on filtre. C'est ce procédé que j'ai employé pour préparer l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique que j'ai utilisé dans ce travail.

Oxydation de l'hydroquinone et de la chlorhydroquinone en présence de sulfite d'ammonium et de Cu(OH)².

On fait passer pendant une vingtaine de jours un lent courant d'air dans une solution contenant : hydroquinone, 55 g. ou bien chlorhydroquinone 72 g. (1 2 mol.-g.) ; sulfite d'ammonium 440 g. (4 mol.-g.) ; hydroxyde cuivrique 18 g. (1/5 mol.-g.) ; ammoniacque ($d = 0,92$) 1 000 cm³ ; eau q. s. pour 4 litres. Le liquide mêlé de substances solides en suspension est alors évaporé à sec dans le vide. Le résidu ainsi obtenu contient principalement des sels d'ammonium d'acides minéraux, très solubles dans l'eau froide ; le 2,5-diamino-1-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, soluble

dans l'eau chaude, assez peu soluble dans l'eau froide; le *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, les sels de cuivre correspondant à ces deux derniers composés, insolubles. Le procédé utilisé pour la séparation de ces différentes substances découle des propriétés qui viennent d'être indiquées. Le résidu sec brut est repris par 300 cm³ d'eau chaude contenant un peu d'ammoniaque, après filtration à chaud, le nouveau résidu est repris chaque fois par 100 cm³ d'eau et on observe ce qui se dépose dans chacune des fractions. Dans les premières, se dépose une substance jaune-brun, sel diammonique de l'acide *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonique fortement souillé d'impuretés. Cette substance est dissoute dans le minimum d'eau chaude et traitée par un excès d'acide chlorhydrique. Le sel monoammonique qui se forme dans ces conditions, beaucoup moins soluble que le sel diammonique, précipite, il est essoré et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. Il suffit ensuite de le traiter par l'ammoniaque pour obtenir le sel diammonique pur.

Dans les fractions suivantes c'est le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium qui cristallise et qui est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude contenant un peu d'ammoniaque.

Le résidu insoluble contenant les sels de cuivre est mis en suspension dans l'eau et la liqueur est saturée de H²S. Après filtration et évaporation dans le vide, le traitement appliqué est le même que pour le résidu brut primitif et on obtient de nouvelles quantités de 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium et de *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium.

Oxydation de l'hydroquinone par l'air, en présence de sulfite de monométhylammonium.

Un litre de solution contenant 115 g. (4 mol.-g.) de monométhylamine, 64 g. de SO² (1 mol.-g.), 20 g. d'hydroquinone

(0,2 mol.-g.), 2 g. d'hydroxyde de cuivre (0,02 mol.-g.), est placé sur la machine à agiter. Après 15 jours d'agitation, le liquide est évaporé à sec dans le vide et le résidu ainsi obtenu est repris par le minimum d'eau chaude ; par refroidissement, de fins cristaux brun-rouge se déposent. Après avoir été essorés et traités au noir animal, ces cristaux sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau en présence d'une petite quantité de monométhylamine.

Il est prudent de ne pas s'écarter des proportions ci-dessus indiquées, car contrairement à ce que l'on pourrait attendre, une concentration double en hydroquinone donne un rendement beaucoup moindre.

Oxydation de l'hydroquinone par l'air en présence de sulfite de n-butylammonium et d'hydroxyde cuivrique.

A) *Faible concentration en hydroquinone* (1/5 mol.-g.). — Une solution contenant : *n*-butylamine 236 g. (3 mol.-g.) ; SO² 64 g. (1 mol.-g.) ; hydroxyde cuivrique 5 g. (1/20 mol.) ; eau q. s. pour 1 litre, additionnée de 22 g. (1/5 mol.-g.) d'hydroquinone est placée sur la machine à agiter.

Après 8 jours d'agitation, le précipité rouge clair formé est filtré et recristallisé dans l'alcool, puis l'acétone. C'est le 2,5-di(*n*-butylamino)-1,4-quinone-monosulfonate de *n*-butylammonium. Le filtrat est remis sur la machine à agiter. Après 15 jours, les nouveaux cristaux formés sont essorés et recristallisés dans l'alcool. C'est le 2,5-di(*n*-butylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de *n*-butylammonium.

B) *Forte concentration en hydroquinone* (1/2 mol.-g.). — Les proportions utilisées sont les mêmes qu'en A, sauf pour l'hydroquinone : 55 g. au lieu de 22 g.

Après 3 semaines d'agitation, il ne s'est pas formé de précipité. La solution est étendue à 3 litres avec de l'eau distillée, des résines se déposent. Après un certain temps le liquide clair est décanté, puis concentré dans le vide à consistance sirupeuse. Ce sirop est repris par l'alcool absolu, des cristaux jaunes de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate

de *n*-butylammonium se déposent et sont recristallisés dans un mélange d'eau et d'alcool. Par concentration de la solution alcoolique précédente des cristaux rouges se déposent lentement, c'est le α -hydroxy- γ -(*n*-butylamino)-1-(*n*-butylimino)-4-quinone-monosulfonate de *n*-butylammonium. Il est purifié par cristallisations dans l'eau.

Oxydation de l'hydroquinone par l'air en présence de sulfite de cyclohexylammonium et d'hydroxyde cuivrique.

Dans une solution contenant : cyclohexylamine 375 g. (3,8 mol.-g.); SO^2 64 g. (1 mol.-g.); hydroquinone 22 g. (1/5 mol.-g.); hydroxyde cuivrique 5 g. (1/20 mol.-g.); eau q. s. pour 150 cm³, un courant d'air barbote pendant plusieurs jours. La dilution utilisée diffère de celle employée pour les autres amines, dans les conditions habituelles une combinaison peu soluble de sulfite de cyclohexylammonium et d'hydroquinone précipiterait.

Le précipité rouge-brique formé est filtré et purifié par cristallisation dans la cyclohexylamine, c'est le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium.

Oxydation de l'hydroquinone par l'air en présence de sulfite d'éthanolammonium et d'hydroxyde cuivrique.

Une solution contenant : éthanolamine 183 g. (3 mol.-g.); SO^2 48 g. (0,75 mol.-g.) pour 750 cm³, additionnée de 3 g. 8 d'hydroxyde cuivrique (0,04 mol.-g.) et de 22 g. d'hydroquinone (1/5 mol.-g.), est oxydée par un courant d'air. Après 3 semaines, le liquide est évaporé dans le vide à consistance sirupeuse. Le sirop est repris trois fois par l'alcool à 95° à reflux. Le résidu solide est repris par un peu d'eau chaude et versé dans une capsule ; par refroidissement, des cristaux rouges se déposent. Ces cristaux essorés, sont repris à reflux par 50 cm³ d'un mélange d'eau et d'alcool (15 cm³ d'eau + 35 cm³ d'alcool). Après refroidissement, environ 10 g. de cristaux sont essorés et lavés par un mélange d'eau et d'alcool de même concentration que ci-dessus. Ces cristaux

repris par l'eau sont traités au noir animal à l'ébullition. La solution est filtrée à la trompe, concentrée dans le vide et mise à la glacière. Des cristaux rouges hexagonaux d'un composé monosulfoné se déposent. Ils sont purifiés par plusieurs cristallisations dans le minimum d'eau chaude.

§ 3. — Oxydation des acides hydroquinone-monosulfonique et hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'ammoniaque ou d'amines primaires.

Préparation de l'acide hydroquinone monosulfonique.

1^o *Hydroquinone monosulfonate d'ammonium.* — Pour cette préparation je me suis inspirée d'un mémoire de Joh. Pinnow (44), mais j'ai trouvé plus commode d'isoler le produit à l'état de sel d'ammonium qu'il est facile de transformer ensuite en acide.

200 g. d'hydroquinone et 300 g. d'acide sulfurique à 100 o/o sont introduits dans un ballon sec et portés au bain-marie bouillant à gros bouillons pendant 1 heure et demie. L'hydroquinone se dissout rapidement, puis on observe une prise en masse; l'ensemble repris par l'eau et alcalinisé par l'ammoniaque est évaporé à sec et repris 2 fois par l'éther pour éliminer l'hydroquinone pouvant rester inattaquée, puis 3 fois, par 500 cm³ chaque fois, d'alcool à 95°.

Le résidu insoluble contient surtout du sulfate d'ammonium. L'alcool est évaporé dans le vide et la masse cristalline est reprise par le minimum d'eau distillée chaude, et versée dans une capsule. Par refroidissement, de gros prismes d'hydroquinone-monosulfonate d'ammonium $C_6H_4(OH)SO^3NH_4$ se déposent qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. Ce produit n'est pratiquement pas altérable à l'air.

2^o *Acide hydroquinone-monosulfonique.* — 100 g. d'hydroquinone-monosulfonate d'ammonium sont dissous dans

500 cm³ d'eau chaude, d'autre part une solution de 100 g. de Ba(OH)², 8H²O dans 500 cm³ d'eau chaude est préparée et versée dans la solution précédente. Rapidement, se dépose un précipité cristallisé en paillettes qui est essoré, lavé sur le filtre et séché à l'air. Le baryum est dosé dans ces paillettes, à l'état de SO⁴Ba, par calcination en présence d'acide sulfurique.

Ces paillettes sont mises en suspension dans la quantité calculée d'acide sulfurique normal. On porte à l'ébullition pendant 10 minutes. On laisse reposer la nuit et on filtre.

Le filtrat contient l'acide hydroquinone-monosulfonique.

Oxydation par l'air de l'acide hydroquinone-monosulfonique en présence de monométhylamine.

Une solution contenant : acide hydroquinone-monosulfonique 4 g. (0,02 mol.-g.); monométhylamine à 40 o/o 15 g. (1/5 mol.-g.); hydroxyde cuivrique 0 g. 7 (0,007 mol.-g.); eau q. s. pour 150 cm³, est agitée plusieurs jours au contact de l'air. Après évaporation dans le vide, le résidu obtenu est repris par l'eau et traité par H²S. Cette opération est nécessaire pour éviter la formation de sels de cuivre colloïdaux. La solution filtrée est évaporée. Des cristaux identiques à ceux déjà obtenus se déposent.

Oxydation de l'acide hydroquinone-monosulfonique en présence de n-butylamine.

On agite une solution contenant : acide hydroquinone-monosulfonique 5 g. (0,025 mol.-g.); butylamine normale 9 g. (0,12 mol.-g.); hydroxyde cuivrique 0 gr. 25 (0,0025 mol.-g.).

Après 2 jours, le précipité A formé est filtré et repris par l'alcool à 95° à reflux, jusqu'à ce que l'alcool ne dissolve plus rien. Par évaporation de l'alcool, des cristaux fins rouges en aiguilles se déposent de 2,5-di(*n*-butylamino)-1,4-quinone monosulfonate de *n*-butylammonium purifiés par recristallisation dans l'acétone. Le résidu insoluble dans l'alcool froid est repris par l'eau chaude, des résines se sépa-

rent et le liquide clair est concentré. De gros cristaux rouges en plaques se déposent. Le filtrat B du précipité A primitif est concentré dans le vide, il laisse aussi déposer de gros cristaux rouges en plaques d'un composé monosulfoné isomère du premier le *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-monosulfonate de *n*-butylammonium, purifiés par recristallisation dans l'eau. Les rendements sont ici très faibles.

Oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'ammoniaque.

A 9 g. (3/100 mol.-g.) d'hydroquinone-disulfonate d'ammonium dissous dans 250 cm³ d'eau, on ajoute 1 g. 5 (0,015 mol.-g.) d'hydroxyde cuivrique et 85 cm³ (1 mol.-g.) d'ammoniaque ($d = 0,92$).

Après deux semaines d'agitation à l'air, le produit de l'oxydation est traité comme je l'ai indiqué dans le cas de l'hydroquinone; et les produits obtenus sont encore le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium et le *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium.

Oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence de n-butylamine, d'isobutylamine, de n-amylamine et d'isoamylamine.

Une solution contenant : acide hydroquinone-2,5-disulfonique 10 g. (0,035 mol.-g.); amine (1/2 mol.-g.); hydroxyde cuivrique 0,5 g. (0,005 mol.-g.); eau q. s. pour 300 cm³ est agitée au contact de l'air.

Elle s'oxyde très rapidement et un précipité rouge important se forme presque immédiatement de 2,5-di-(alcoylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate correspondant.

Dans le cas de la *n*-butylamine, le précipité filtré est repris à reflux par l'alcool à 95° et de très beaux cristaux se déposent par refroidissement.

Le composé obtenu avec l'iso-amylamine est purifié de même car il est très peu soluble dans l'eau bouillante.

Dans le cas de l'iso-butylamine la purification a lieu par cristallisation dans l'eau.

Oxydation de l'hydroquinone-2,5-disulfonate de cyclohexylammonium par l'air en présence de cyclohexylamine.

Il est inutile de passer par l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique, on commence par préparer l'hydroquinone-2,5-disulfonate de cyclohexylammonium en traitant 10 g. du sel d'ammonium de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique, dissous dans le minimum d'eau chaude, par un excès de cyclohexylamine. Par refroidissement des cristaux blancs se déposent, ils sont purifiés par recristallisation dans l'eau.

Ensuite le mélange : hydroquinone-2,5-disulfonate de cyclohexylammonium 9 g. 5 (0,02 mol.-g.) ; cyclohexylamine 10 g. (1/10 mol.-g.) et sulfate de cuivre 1 g. (1/250 mol.-g.) ; eau q. s. pour 350 cm³, est mis sur la machine à agiter. Après plusieurs jours d'agitation le précipité rouge brique formé est filtré, c'est le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium, le produit brut est plus pur que celui obtenu à partir de l'hydroquinone, mais il est bon de le faire cristalliser dans la cyclohexylamine.

§ 4. — Réductions.

Réduction par l'hydrogène et l'amiante platinée du α -hydroxy- γ -amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate diammonique.

Dans une fiole conique de 500 cm³ placée sur la machine à agiter, sont introduits 2 g. 5 d'amiante platinée et 200 cm³ d'une solution de α -hydroxy- γ -amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium à 2,5 o/o.

Un dispositif, facile à imaginer, permet de chasser l'air de la fiole par un courant d'hydrogène, puis, lorsque la décoloration est complète, après 24 heures d'agitation, d'aspirer le liquide par petites portions dans le ballon à distiller contenant 5 cm³ d'acide chlorhydrique. L'aspiration se fait par un

tube plongeant jusqu'au fond de la fiole et dont l'extrémité est fermée par un disque de verre fritté. La distillation s'opère dans le vide, CO_2 arrivant par le tube capillaire classique. Il est nécessaire d'intercaler un flacon laveur à pyrogallate de potassium entre la trompe et la fiole qui reçoit le distillat.

Lorsqu'il ne reste plus que quelques centimètres cubes de liquide dans le ballon, on laisse refroidir, essore à la trompe sur un filtre de verre fritté, de préférence dans un courant de CO_2 .

Le produit est conservé dans le vide sur acide sulfurique, et en présence d'un peu de pyrogallate.

Préparation de l'amiante platinée. — 10 g. d'amiante cardée sont mis en suspension dans une solution contenant : eau 100 cm³, lessive de soude 10 cm³, formol 20 cm³, chlorure de platine 1 g.

Le tout est chauffé à l'ébullition en remuant constamment jusqu'à coloration noire de l'amiante.

L'amiante platinée est filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée dans un cristalliseur. Elle est conservée dans l'eau distillée.

Réduction par l'hydrogène et l'amiante platinée du 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium.

On opère comme dans le cas du composé précédent, la réduction est plus lente.

Ensuite, au contact de l'acide chlorhydrique, l'acide peu soluble correspondant au leuco-dérivé, précipite. Il peut être lavé largement sur le filtre.

Réduction par le chlorure stanneux.

Ce procédé permet d'obtenir les leuco-dérivés des composés stables en milieu acide.

A une solution chaude aussi concentrée que possible du corps à réduire, on ajoute jusqu'à décoloration totale une solution chaude contenant SnCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ 30 g. ; eau 60 cm³ ; HCl ($d = 1,19$) 30 cm³.

Dans le cas du 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, précipite immédiatement le même composé insoluble que celui obtenu par réduction par l'hydrogène et l'amiante platinée (Sensibilité : 1/300).

Dans le cas du α -hydroxy- γ -amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, ce procédé est incommode car le leuco-dérivé formé est très soluble.

Le composé monosulfoné obtenu à partir de l'acide hydroquinone monosulfonique et de la monométhylamine donne un précipité incolore ne contenant que des traces d'étain.

Le α -hydroxy- γ -(n -butylamino)-1-(n -butylimino)-4-quinone-monosulfonate de n -butylammonium donne par refroidissement de belles aiguilles cristallisant lentement, elles contiennent de l'étain.

Réduction par l'hydrosulfite de sodium.

Ce procédé s'applique surtout aux composés hydrolysables en milieu acide.

A une solution aqueuse, concentrée bouillante du composé à réduire, on ajoute goutte à goutte une solution venant d'être préparée et filtrée de 30 g. d'hydrosulfite de sodium dans 100 cm³ d'eau. Immédiatement ou par refroidissement, le leuco-dérivé précipite. On essore.

C'est ainsi que j'ai isolé les leuco-dérivés du 2,5-di(n -butylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de n -butylammonium, ainsi que ceux des deux dérivés monosulfonés obtenus à partir de la n -butylamine et celui du 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium.

§ 5. — Préparation des solutions de sulfites métalliques et d'éthylène-diamine.

Les concentrations utilisées ont été indiquées p. 38.

Cu et Ni ont été introduits à l'état d'hydroxydes.

L'hydroxyde cuivrique employé est un échantillon commer-

cial, et l'hydroxyde de nickel a été préparé à partir du nitrate.

Dans le cas du cuivre, la dissolution s'effectue aisément, dans le cas du nickel, il est nécessaire de chauffer longuement à reflux. Zn et Cd sont introduits à l'état de sulfites, préparés par le procédé de G. Denigès (6).

La résorcine peut être ajoutée solide, l'hydroquinone et la pyrocatéchine sont dissoutes préalablement dans le minimum d'eau chaude ; il faut s'assurer que la solution reste quelques secondes limpide avant que la cristallisation ne commence.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DES COMPOSÉS NOUVEAUX (1)

2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate diammonique :



S'obtient en oxydant par l'air un mélange d'hydroquinone, ou de chlorohydroquinone, de sulfite d'ammonium et d'hydroxyde cuivrique ammoniacal (p. 48).

Se forme encore en oxydant par l'air l'hydroquinone-2,5-disulfonate d'ammonium en présence d'ammoniaque et de $\text{Cu}(\text{OH})^2$.

Cristaux rouge orangé, un peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Traité par une solution de potasse à l'ébullition, donne des aiguilles jaunes de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium et la quantité théorique d'ammoniaque.

Chauffé longuement avec l'ammoniaque, il donne le α -hydroxy- γ -amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium. Cette réaction est réversible.

Se dissout à 160°-170° dans SO^4H^2 ($d = 1,83$), puis par addition d'eau, donne une coloration violette, puis un précipité cristallisé de 2,5-diamino-1,4-quinone.

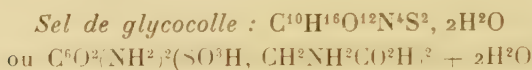
Réduction (v. p. 56).

En milieu acide, il donne des combinaisons cristallisées, sels de l'acide 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonique, de solubilités variables, avec diverses substances dont la molé-

(1) De nombreux microdosages, en particulier de carbone et d'hydrogène, ont été faits par M. et Mme Schwarzkopf, que je remercie ici.

cule présente une ou plusieurs fonctions basiques (voir p. 42).

Analyse. — C 0/0, 21,23 ; H, 3,70 ; N, 16,84 ; S, 19,28. Calculé pour $C^6H^{12}O^8N^2S^2$: C 0/0, 21,66 ; H, 3,68 ; N, 16,86 ; S, 19,3.

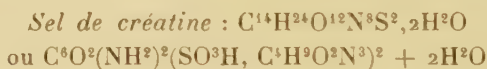


Préparation p. 42.

Paillettes rouge orangé, se décomposant rapidement sans fondre vers 240°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, insolubles dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, l'éther, le benzène.

Chauffés à 105°-110° ces cristaux perdent lentement deux molécules d'eau. Le produit anhydre est alors très hygroscopique.

Analyse du produit anhydre. — Eau de cristallisation 0/0, 7,83 ; C, 27,19 ; H, 3,58 ; N, 12,23 ; S, 14,12. Calculé pour $C^{10}H^{16}O^{12}N^4S^2$: eau de cristallisation 0/0, 8,03 ; C, 26,76 ; H, 3,59 ; N, 12,49 ; S, 14,30.



Aiguilles jaunes, F. = 245°-248° (avec décomposition), très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans les autres solvants usuels. Comme dans le cas du glycocolle ce produit ne contient pas de chlore, mais ne se forme qu'en milieu acide.

Chauffés à 105°-110° les cristaux perdent deux molécules d'eau.

Analyse du produit anhydre. — Eau de cristallisation 0/0, 6,42 ; C, 30,29 ; H, 4,29 ; N, 20,65 ; S, 11,48. Calculé pour $C^{14}H^{24}O^{12}N^8S^2$: eau de cristallisation 0/0, 6,42 ; C, 29,97 ; H, 4,31 ; N, 19,99 ; S, 11,44.

Sel d'adénine : $C^{16}H^{16}O^8N^{12}S^2, 5H^2O$
 ou $C^6O^2(NH^2)^2(SO^3H, C^5H^5N^5)^2 + 5H^2O$

Fines aiguilles orangées insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans les autres solvants usuels.

Malgré un chauffage prolongé à 105°-110°, ce produit, après perte de 4 molécules d'eau, en conserve encore une.

Analyse du produit amené à poids constant à 100°-110°. — C 0/0, 32,48; H, 3,45; N, 28,38; S, 10,61. Calculé pour $C^{16}H^{18}O^9N^{12}S^2$: C 0/0, 32,74; H, 3,09; N, 28,66; S, 10,93.

Leuco-dérivé :

acide 2,5-diamino-hydroquinone-3,6-disulfonique :
 $C^6H^8O^8N^2S^2$ ou $C^6(OH)^2(NH^2)^2SO^3H)^2$

Préparation, p. 56.

Petites aiguilles incolores, presque insolubles dans l'eau, même à chaud, insolubles dans les autres solvants usuels, solubles dans les alcalis.

La solution rendue alcaline est très facilement oxydable à l'air; avec l'ammoniaque par exemple, le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium est régénéré.

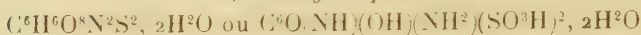
Chauffé longuement en présence d'acide chlorhydrique concentré il donne rapidement, comme son isomère, une coloration bleue intense.

Analyse. — C 0/0, 24,20; H, 3,04; S, 21,20. Calculé pour $C^6H^8O^8N^2S^2$: C 0/0, 23,98; H, 2,68; S, 21,36.

2,5-diamino-1,4-quinone : $C^6H^2O^2(NH^2)^2$

Déjà obtenu par Kehrman et Betsch (33). Le procédé de préparation que je décris p. 59, paraît être le plus avantageux.

*Acide x-hydroxy-y-amino-1-imino-4-quinone-
3,6-disulfonique :*



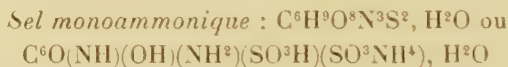
Cristallise par refroidissement d'une solution du sel mono-ammonique dans l'acide chlorhydrique à 4 o/o. Même en répétant cette opération un grand nombre de fois, on trouve un léger excès d'azote.

Paillettes brun doré, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans les autres solvants usuels.

Ce produit, porté à l'étuve à 120°, ne perd pas d'eau. L'acide et ses sels chauffés avec KOH étendue donnent un précipité jaune, sel tétrapotassique de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique.

Constitution, p. 35.

Analyse. — C o/o, 21,58 ; H, 3,08 ; N, 8,86 ; S, 19,0. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^{10}\text{N}^2\text{S}^2$: C o/o 21,54 ; H, 3,01 ; N, 8,38 ; S, 19,19.



Préparation, p. 48.

Prismes rouge-sang, assez peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, insolubles dans les autres solvants usuels. Ce produit, d'abord séché à l'air, puis porté à l'étuve à 120° pendant 24 heures ne varie pas de poids.

Analyse. — C o/o, 21,59 ; H, 3,33 ; N, 12,31 ; S, 19,21. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^9\text{N}^3\text{S}^2$: C o/o, 21,60 ; H, 3,32 ; N, 12,61 ; S, 19,24.

Sel diammonique :



Se forme par oxydation de l'hydroquinone ou de la chloro-hydroquinone en présence de sulfite d'ammonium et d'ammo-

niac, ou bien par oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'ammoniaque (p. 54).

Afin de l'obtenir pur, le sel monoammonique est dissous dans un excès d'ammoniaque; on précipite par l'alcool ajouté goutte à goutte en agitant, on essore, sèche dans un dessiccateur à potasse, puis à l'air.

Aiguilles microscopiques jaune pâle $F. = 240^{\circ}$ déc., très solubles dans l'eau même à froid, insolubles dans les solvants usuels.

Chauffé en présence d'ammoniaque, donne son isomère le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, cette réaction est réversible.

Réduction (p. 55).

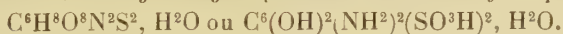
Analyse. — C 0/0, 18,71; H, 4,66; N, 15,11; S, 16,93. Calculé pour $C^6H^{18}O^{11}N^4S^2$: C 0/0, 18,63; H, 4,69; N, 14,50; S, 16,60.

On voit que ce produit contient un léger excès d'ammoniaque.

Chauffé à 120° il perd une molécule d'eau et devient alors très hygroscopique.

Leuco-dérivé :

Acide 1, x-dihydroxy-4, y-diamino-3,6-disulfonique :



Préparation (p. 55).

Fines aiguilles incolores très solubles dans l'eau, insolubles dans les autres solvants usuels. En solution aqueuse, s'oxyde lentement au contact de l'air, et très rapidement en milieu ammoniacal; il régénère alors le produit primitif. Chauffé en milieu acide concentré (par exemple HCl), il donne une coloration bleue intense. Abandonné plusieurs mois dans un dessiccateur à vide, sur SO^4H^2 , il conserve une molécule d'eau.

Analyse. — C 0/0, 22,79; H, 3,41; S, 20,50. Calculé pour $C^6H^{10}O^9N^2S^2$: C 0/0, 22,65; H, 3,16; S, 20,15.

*Acide correspondant au composé
obtenu par oxydation de l'hydroquinone
en présence de sulfite de monométhylammonium :*
 $C^8H^{10}O^5N^2S$.

C'est l'acide 2,5-di(méthylamino)-1,4-quinone-monosulfonique ou plutôt l'un de ses isomères imino-quinoniques (voir p. 35). Se prépare en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à une solution de son sel de monométhylammonium.

Le précipité, lavé à l'eau froide, est séché à l'air.

Aiguilles microscopiques rouges, peu solubles dans l'eau même chaude, très peu solubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans les autres solvants usuels. Se dissout dans SO^4H^2 ($d = 1,83$) en donnant une coloration violette intense.

Cet acide et ses sels traités par une solution de potasse étendue à l'ébullition perdent leur azote sous forme de monométhylamine (trouvé dans le distillat 1,93 mol.-g. pour 1 mol.-g. de produit; théorie 2 mol.-g.); et donne le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium.

Il donne des sels peu solubles avec différentes substances biologiques (voir p. 44).

Analyse. — C 0/0, 38,80; H, 4,52; N, 11,31; S, 13,07. Calculé pour $C^8H^{10}O^5N^2S$: C 0/0, 38,99; H, 4,09; N, 11,38; S, 13,02.

Sel de monométhylammonium: $C^8H^{15}O^5N^3S, 4H^2O$.

Se prépare par oxydation de l'hydroquinone par l'air en présence de sulfite de monométhylammonium et d'hydroxyde cuivrique (p. 49), se forme en oxydant par un courant d'air une solution d'acide hydroquinone-monosulfonique additionnée de $Cu(OH)^2$, en présence de monométhylamine.

Aiguilles brunes translucides, solubles dans l'eau; chauffées à 105°, perdent 4 molécules d'eau.

Analyse du produit anhydre. — Eau de cristallisation 0/0, 20,63; C, 38,95; H, 5,45; N, 15,16; S, 11,60. Calculé pour $C^9H^{15}O^5N^3S$: eau 0/0, 20,52; C, 38,61; H, 5,39; N, 15,45; S, 11,56.

Sel de glycolle : $C^{10}H^{15}O^7N^3S, H^2O$.

S'obtient en dissolvant l'acide dans une solution aqueuse chaude de glycolle. Le sel précipite par refroidissement.

Longues aiguilles rouge violacé; F. = 235°; assez peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans les autres solvants usuels.

Analyse. — C 0/0, 35,61; H, 5,17; N, 12,60; S, 9,63. Calculé pour $C^{10}H^{17}O^8N^3S$: C 0/0, 35,37; H, 5,05; N, 12,74; S, 9,74.

*2,5-di(n-butylamino)-1,4-quinone-monosulfonate
de n-butylammonium :*

$C^{18}H^{33}O^5N^3S, H^2O$ ou $C^6HO^2(NHC^4H^9)^2(SO^3H, C^4H^9NH^2), H^2O$.

Obtenu par oxydation d'une solution d'hydroquinone (1/5 mol.-g. par litre); en présence de sulfite de *n*-butylammonium et de $Cu(OH)^2$; se forme aussi par oxydation de l'acide hydroquinone-monosulfonique en présence de *n*-butylamine et de $Cu(OH)^2$ (p. 53).

Cristaux rouges en aiguilles, F. (instantané) = 150° environ, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acétone à chaud, beaucoup moins à froid.

Traité par la potasse étendue, à l'ébullition, donne le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium.

En milieu chlorhydrique étendu, ce composé est hydrolysé presque instantanément en SO^4H^2 et 2,5-(di-*n*-butylamino)-1,4-quinone.

Analyse. — C 0/0, 51,32; H, 8,32; N, 10,18; S, 7,62. Calculé pour $C^{18}H^{35}O^6N^3S$: C 0/0, 51,25; H, 8,36; N, 9,97; S, 7,61.

Acide 2 (ou 5)-hydroxy-5 (ou 2)-(n-butylamino)-1-(n-butylimino)-4-quinone-3 (ou 6)-monosulfonique :
 $C^{14}H^{22}O^3N^2S$, ou $C^6O(OH \cdot NHC^4H^9) \cdot NC^4H^9 \cdot SO^3H$.

Obtenu par traitement de son sel de *n*-butylammonium par l'acide chlorhydrique dilué.

Cristaux rouges solubles dans l'eau.

Analyse. — C 0/0, 50,50; H, 6,96; S, 9,48. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^5N^2S$: C 0/0, 50,87; H, 6,71; N, 8,48; S, 9,71.

Sel de butylammonium :



Obtenu par oxydation d'une solution d'hydroquinone (1/2 mol.-g. par litre), en présence de sulfite de *n*-butylammonium et de $Cu(OH)^2$; se prépare aussi en oxydant une solution d'acide hydroquinone-monosulfonique en présence de *n*-butylamine et de $Cu(OH)^2$. Cristaux rouges en plaques F. = 215° environ, solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans l'alcool éthylique froid, solubles à chaud, insolubles dans l'acétone et l'éther, solubles en violet intense dans SO^4H^2 ($d = 1,83$).

L'action de la potasse étendue est la même que sur son isomère décrit plus haut.

Par action de l'acide chlorhydrique étendu froid, il ne subit pas d'hydrolyse, mais donne l'acide correspondant.

L'action prolongée de l'acide chlorhydrique à l'ébullition ne libère pas non plus de SO^4H^2 .

Analyse. — Eau de cristallisation 0/0, 4,21; C, 51,02; H, 8,46; N, 9,73; S, 7,93. Calculé pour $C^{18}H^{35}O^6N^3S$: eau de cristallisation 0/0, 4,27; C, 51,25; H, 8,36; N, 9,97; S, 7,61.

Sel de potassium de l'acide
2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonique :
 $C^6H^2(O^2K)^2(SO^3K), 2H^2O.$

Obtenu en traitant par la potasse à l'ébullition les trois composés précédents.

Aiguilles jaune orangé solubles dans l'eau, insolubles dans les autres solvants usuels.

Analyse. — C 0/0, 19,28; H, 1,66; S, 8,14; K, 32,29. Calculé pour $C^6H^5O^9SK^3$: C 0/0, 19,44; H, 1,36; S, 8,66; K, 3,65.

2,5-di(n-butylamino)-1,4-quinone-3,6-
disulfonate de n-butylammonium :
 $C^{22}H^{44}O^8N^4S^2$ ou $C^6O^2(NHC^4H^9)^2(SO^3H, C^4H^9NH^2)^2.$

S'obtient par oxydation d'une solution d'hydroquinone (1/5 mol.-g. par litre) en présence de sulfite de *n*-butylammonium et d'hydroxyde cuivrique (p. 50), se forme par oxydation de l'acide hydroquinone-2.5-disulfonique, en présence de *n*-butylamine et de $Cu(OH)^2$. Voir aussi p. 54.

Cristaux en aiguilles rouge orangé, F. = 200°-205°, solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, très solubles dans un mélange d'eau et d'alcool, solubles dans l'acétone, insolubles dans l'éther.

Traité par HCl donne le 2,5-di(*n*-butylamino)-1,4-quinone.

Traité par KOH étendu à l'ébullition, donne un précipité jaune de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium.

Analyse. — C 0/0, 47,90; H, 8,22; N, 9,94; S, 11,69. Calculé pour $C^{22}H^{44}O^8N^4S^2$: C 0/0, 47,43; H, 7,96. N, 10,07; S, 11,52.

2,5-di(n-butylamino)-1,4 quinone :
 $C^{14}H^{22}O^2N^2$ ou $C^6H^2O^2(NHC^4H^9)^2.$

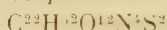
Obtenue par action de l'acide chlorhydrique dilué sur les 2,5-di(*n*-butylamino)-1,4-quinone-mono et 3,6-disulfonate de butylammonium.

Paillettes rouge doré F. = 160° insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool méthylique, très peu solubles dans l'alcool éthylique froid, très solubles à chaud, solubles dans l'acétone à froid; un peu solubles dans l'éther. Purifiées par recristallisation dans l'alcool éthylique.

Analyse. — C 0/0, 66,21; H, 8,91; N, 10,95. Calculé pour C¹⁴H²²O²N² : C 0/0, 67,14; H, 8,86; N, 11,19).

Sel de n-butylammonium de l'acide

2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique :



ou C⁶O²(OH, C⁴H⁹NH²)²(SO³H, C⁴H⁹NH²)², 2H²O.

S'obtient par oxydation d'une solution d'hydroquinone (1/2 mol.-g. par litre), en présence de sulfite de *n*-butylammonium et d'hydroxyde cuivrique (p. 50).

Cristaux jaunes en aiguilles; F. = 220°-225°; très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique chaud, insolubles dans l'alcool éthylique même chaud, l'acétone et l'éther.

Analyse. — C 0/0, 41,93; H, 8,44; N, 8,89; S, 10,59. Calculé pour C²²H¹²O¹²N⁴S² : C 0/0, 42,0; H, 8,33; N, 8,91; S, 10,20.

2,5-di(iso-butylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate

d'iso-butylammonium :



S'obtient par oxydation de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'iso-butylamine et d'hydroxyde cuivrique. Voir p. 54.

Cristaux rouges en aiguilles, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acétone et l'éther. Ces cristaux traités par une solution diluée de potasse se dissolvent, puis à chaud donnent un précipité jaune de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium; traités par l'acide acétique cristallisable, ils s'y dissolvent, et après chauffage prolongé donnent une solution rouge violacé, qui

additionnée d'eau laisse déposer un précipité rouge de 2,5-di(iso-butylamino)-1,4-quinone.

Analyse. — C 0/0, 46,01; H, 8,03; N, 9,79; S, 11,40. Calculé pour $C^{22}H^{46}O^9N^4S^2$: C 0/0, 45,95; H, 8,04; N, 9,79; S, 11,16.

2,5-di(iso-butylamino)-1,4-quinone : $C^{14}H^{22}O^2N^2$.

S'obtient par chauffage en milieu acide du 2,5-di(iso-butylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'iso-butylammonium.

Cristaux rouges en paillettes F. = 197° insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool absolu chaud.

Ils sont purifiés par recristallisation dans l'alcool absolu. Corps décrit par Rolla N. Harger (26).

Analyse. — C 0/0, 66,54; H, 9,00; N, 10,79. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2N^2$: C 0/0, 67,14; H, 8,86; N, 11,19.

2,5-di(n-amylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate
de n-amylammonium :

$C^{26}H^{52}O^8N^4S^2$ ou $C^6O^2(NHC^5H^{11})_2(SO^3H, C^5H^{11}NH^2)^2$.

S'obtient par oxydation d'une solution d'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence de n-amylamine et de $Cu(OH^2)$.

Aiguilles rouge-brique, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante et l'alcool, insolubles dans les autres solvants usuels.

Analyse. — C 0/0, 51,15; H, 8,70; N, 8,84. Calculé pour $C^{26}H^{52}O^8N^4S^2$: C 0/0, 50,95; H, 8,55; N, 9,14; S, 10,46.

2,5-di(n-amylamino)-1,4-quinone :
 $C^{10}H^{26}O^2N^2$ ou $C^6H^2O^2(NHC^5H^{11})^2$.

S'obtient par action de l'acide chlorhydrique dilué sur le 2,5-di(n-amylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de n-amyl-

ammonium à l'ébullition; il apparaît une coloration violette et par refroidissement des cristaux.

Paillettes rouges, F. = 143°, insolubles dans l'eau même bouillante, solubles dans l'alcool éthylique à chaud, solubles dans l'acétone à froid, insolubles dans l'éther.

Analyse. — C 0/0, 67,95; H, 9,54; N, 9,68. Calculé pour $C^{10}H^{26}O^2N^2$: C 0/0, 69,05; H, 9,40; N 10,06.

*2,5-di(iso-amylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate
d'iso-amylammonium :*



S'obtient par oxydation d'une solution d'acide hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'iso-amylamine et de $Cu(OH)^2$.

Prismes rouge orangé, très peu solubles dans l'eau même bouillante, solubles dans l'alcool à 95°, insolubles dans l'acétone. Purifiés par recristallisation dans l'alcool éthylique. Dissous dans l'alcool à 50 0 0 et traité par l'acide chlorhydrique dilué donne une solution violacée à l'ébullition, et par refroidissement, des cristaux rouges de 2,5-di(iso-amylamino)-1,4-quinone.

Traité par une lessive étendue de potasse chaude, donne une solution de laquelle précipite par refroidissement le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium.

Analyse. — C 0/0, 49,96; H, 8,77; N, 8,72. Calculé pour $C^{26}H^{52}O^8N^4S^2$: C 0 0, 50,95; H, 8,70; N, 9,14.

2,5-di(iso-amylamino)-1,4-quinone :
 $C^{16}H^{26}O^2N^2$ ou $C^6H^2O^2(NHC^5H^{11})_2$.

S'obtient par action de l'acide chlorhydrique dilué sur le 2,5-di(iso-amylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'iso-amylammonium.

Paillettes rouges, F. = 170°, insolubles dans l'eau même

bouillante, solubles dans l'alcool à froid, très solubles à chaud, solubles dans l'acétone à froid.

C'est probablement la di(amylamino)-quinone de Harger (26).

Analyse. — C o/o, 67,33 ; H, 9,53, N, 9,81. Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2N^2$: C o/o, 69,05 ; H, 9,40 ; N, 10,06.

Hydroquinone-2,5-disulfonate de cyclohexylammonium :
 $C^{18}H^{32}O^8N^2S^2$ ou $C^6H^2(OH)^2(SO^3H, C^6H^{11}NH^2)^2$.

S'obtient par addition d'un excès de cyclohexylamine à une solution d'hydroquinone-2,5-disulfonate d'ammonium dans l'eau chaude. Cristaux incolores, solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid.

Analyse. — C o/o, 46,03 ; H, 7,17 ; N, 5,72 ; S, 13,87. Calculé pour $C^{18}H^{32}O^8N^2S^2$: C o/o, 46,11 ; H, 6,88 ; N, 5,98 ; S o/o 13,69.

2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium :

$C^{30}H^{52}O^8N^4S^2$ ou $C^6O^2(NHC^6H^{11})^2(SO^3H, C^6H^{11}NH^2)^2$.

S'obtient par oxydation par l'air d'un mélange de sulfite de cyclohexylammonium et d'hydroquinone, en présence d'hydroxyde cuivrique ; ou mieux, par oxydation de l'hydroquinone-2,5-disulfonate de cyclohexylammonium en présence de cyclohexylamine et de sulfate cuivrique ; par action de la cyclohexylamine sur le 2,5-dichloro-1,4-quinone-3,6-disulfonate ou sur le thiochronate de potassium.

Aiguilles rouges microscopiques, solubles dans la cyclohexylamine à chaud, insolubles dans l'eau et les solvants usuels.

Ces cristaux se dissolvent à chaud dans une solution de potasse, puis rapidement donnent un précipité jaune de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium ; traités à chaud par les acides dilués, ils donnent un précipité rouge-clair de 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone. La même réaction a lieu avec l'acide acétique cristallisable ; par

refroidissement, le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone cristallise.

Analyse. — C o/o, 53,94 ; H, 7,78 ; N, 8,32 ; S, 9,97. Calculé pour $C^{30}H^{52}O^8N^4S^2$: S o/o, 54,49 ; H, 7,93 ; N, 8,48 ; S, 9,70.

2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone :



Ce composé peut être obtenu de trois façons différentes : 1° en traitant à chaud par les acides dilués le 2,5-di(cyclohexylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium ; 2° par traitement au bain-marie à reflux de la *p*-quinone par la cyclohexylamine en solution alcoolique ; 3° par long traitement à l'ébullition à reflux du 2,5-dianilino-1,4-quinone mis en suspension dans la cyclohexylamine.

Paillettes rouge-clair ; F. = 242°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu chaud, insolubles dans l'alcool froid, solubles dans l'acide acétique à chaud, insolubles dans les acides étendus et les lessives alcalines.

Analyse. — C o/o, 71,61 ; H, 8,26 ; N, 9,16. Calculé pour $C^{18}H^{26}O^2N^2$: C o/o, 71,47 ; H, 8,67 ; N, 9,27.

*Produit d'oxydation de l'hydroquinone
en présence de sulfite d'éthanolammonium :*



C'est le 2,5-di(éthanolamino)-1,4-quinone-3-monosulfonate d'éthanolammonium, ou plutôt, l'un de ses isomères imino-quinoniques (voir p. 16). S'obtient en oxydant par un courant d'air un mélange d'hydroquinone, de sulfite d'éthanolammonium et d'hydroxyde cuivrique.

Cristaux rouges hexagonaux, très solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide, colorent légèrement l'alcool méthylique à l'ébullition, insolubles dans l'alcool éthylique, l'acétone, l'éther, même à chaud, solubles en violet intense dans SO^4H^2 ($d = 1,83$). Précipitent de leur solution aqueuse par addition d'alcool éthylique.

Traité par une solution de potasse à l'ébullition, donne par refroidissement, des cristaux jaunes de 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium.

En milieu chlorhydrique étendu ce composé n'est pas hydrolysé.

Analyse. — C 0/0, 36,32; H, 5,69; N, 12,30; S, 7,22. Calculé pour $C^{14}H^{30}O^{11}N^4S$: C 0/0, 36,34; H, 6,54; N, 12,12; S, 7,51.

Combinaisons d'addition de l'hydroquinone.

3 Hyd. + 2 En + Cu + 2H²O : C²²H³²O⁶N⁴Cu, 2H²O. Grosses paillettes bleues s'altérant lentement à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool mais en se décomposant.

Analyse. — C 0/0, 47,87; H, 6,60; N, 10,20; Cu, 11,54; S, 0,00; Hydroquinone, 58,55. Calculé pour C²²H³⁶O⁸N⁴Cu : C 0/0, 48,18; H, 6,62; N, 10,22; Cu, 11,60; Hydroquinone, 60,1.

3 Hyd. + 2 En. + Zn + 2H²O : C²²H³²O⁶N⁴Zn, 2H²O. Prismes monocliniques incolores formant des macles; peu solubles dans l'eau froide, décomposés par l'eau chaude.

Analyse. — C 0/0, 47,93; H, 6,58; N, 10,32; Zn, 11,91; Hydroquinone, 58,7. Calculé pour C²²H³⁶O⁸N⁴Zn : C 0/0, 48,03; H, 6,60; N, 10,19; Zn, 11,89; Hydroquinone, 60,05.

3 Hyd. + 2 En. + Cd + 2H²O : C²²H³²O⁶N⁴Cd, 2H²O. Gros prismes monocliniques incolores solubles dans l'eau froide, décomposés par l'eau chaude.

Analyse. — C 0/0, 43,87; H, 6,04; N, 9,58; Cd, 18,64; S, 0,03. Calculé pour C²²H³⁶O⁸N⁴Cd : C 0/0, 44,30; H, 6,08; N, 9,39; Cd, 18,84.

6 Hyd. + 7 En. + 4SO³Ni + 8H²O : C⁴⁰H³²O²⁴N¹⁴S⁴Ni⁴, 8H²O. Prismes violets; solubles dans l'eau.

C 0/0, 33,79; H, 6,54; N, 10,98; S, 7,42; Ni, 13,04; Hydroquinone, 37,28. Calculé pour C⁴⁰H¹⁰⁸O³²N¹⁴S⁴Ni⁴ : C 0/0, 33,73; H, 6,07; N, 11,01; S, 7,20; Ni, 13,18; Hydroquinone, 37,11.

Combinaisons d'addition de la résorcine.

Rés. + 2 En. + SO^3Cu + H^2O : $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^5\text{N}^4\text{SCu}$, H^2O . Petits prismes rhombiques violets, facilement solubles dans l'eau. Très solubles dans l'eau chaude, cristallisent par refroidissement ou évaporation.

Analyse. — C 0/0, 31,14; H, 5,67; N, 14,27; S, 8,45; Cu, 16,22; Résorcine, 28,6. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^5\text{N}^4\text{SCu}$: C 0/0, 30,62; H, 6,17; N, 14,30; S, 8,18; Cu, 16,22; Résorcine, 28,8.

Combinaisons d'addition de la pyrocatechine.

2 Pyro + En. + Ni : $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2\text{Ni}$. Prismes vert pâle, essorés et lavés rapidement sur le filtre, insolubles dans les solvants usuels.

Analyse. — C 0/0, 49,12; H, 4,91; Ni, 18,02. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2\text{Ni}$: C 0/0, 49,86; H, 5,38; N, 8,29; Ni, 17,42.

2 Pyro + En. + Cu + H^2O : $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2\text{Cu}$, H^2O . Grosses paillettes bleu-noir peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans les autres solvants usuels.

Analyse. — C 0/0, 46,74; H, 5,55; S, 0,48; Cu, 17,74. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^5\text{N}^2\text{Cu}$: C 0/0, 46,70; H, 5,60; S, 0,00; Cu, 17,66.

2 Pyro + En. + Zn : $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2\text{Zn}$. Aiguilles à reflet gris groupées en houppes se formant immédiatement, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'éther, le toluène (déjà décrit (54).

Analyse. — C 0/0, 48,85; H, 5,31; N, 8,49; S, 0,12; Zn, 19,42. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2\text{Zn}$: C 0/0, 48,93; H, 5,24; N, 8,15; S, 0,00; Zn, 19,02.

(2 Pyro + En. + Cd)² + SO^3Cd + En + Pyro : $\text{C}^{36}\text{H}^{50}\text{O}^{13}\text{N}^6\text{SCd}^3$. Petites aiguilles fines, insolubles dans l'eau et les autres solvants usuels.

Analyse. — C 0/0, 37,81; H, 4,62; N, 7,57; S, 2,95; Cd 30,14. Calculé pour $\text{C}^{36}\text{H}^{50}\text{O}^{13}\text{N}^6\text{SCd}^3$: C 0/0, 37,80; H, 4,38; N, 7,36; S, 2,80; Cd, 29,5.

CONCLUSIONS

J'ai apporté les faits nouveaux suivants :

1° L'oxydation par l'oxygène de l'air et l'hydroxyde cuivrique, de mélanges de monophénol et de sulfites, donne l'acide *o* phénolsulfonique. Il est vraisemblable que, chez les animaux, c'est une réaction analogue qui conduit à un isomère, l'acide phényl-sulfurique, éliminé dans l'urine.

2° L'oxydation par l'air, catalysée par le cuivre, de mélanges alcalins de sulfites d'ammonium ou d'amines primaires conduit à des dérivés monosulfonés ou 3,6-disulfonés des 2,5-diamino ou 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones ainsi qu'à des dérivés mono ou disulfonés des *x*-hydroxy-*y*-amino-1-imino-4-quinones (*x*, *y* = 2,5 ou 5,2).

3° Ces combinaisons peuvent pour la plupart être obtenues par oxydation par l'air, catalysée par $\text{Cu}(\text{OH})_2$, des acides hydroquinone-monosulfonique et hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'ammoniaque ou d'amines primaires.

4° Certains 2-5-di(alcoylamino)-1,4-quinone-3,6-disulfonates d'alcoylammonium se forment encore par action des amines primaires sur les 2,5-dichlorhydroquinone-3,6-disulfonate de potassium ou sur le thiochronate de potassium.

5° Par action des lessives alcalines, les composés obtenus au chapitre II, § 3 et au chapitre III, §§ 1 et 2, perdent leurs groupes azotés qui sont remplacés suivant les cas par $=\text{O}$ ou $-\text{OH}$ pour donner soit le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonate de potassium, soit le 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonate de potassium (euthiochronate de potassium).

Par action des acides étendus, à une température inférieure à 100° , sur les dérivés mono ou disulfonés des 2,4-di(alcoylamino)-1,4-quinones dans lesquelles le groupe alcoyle est : butyl, isobutyl, amyl, isoamyl, cyclohexyl, les groupes sulfonés sont éliminés à l'état de SO^+H^2 et se forment les 2,5-di(alcoylamino)-1,4-quinones correspondantes.

Avec SO^4H^2 concentré, par une réaction analogue, le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, donne la 2,5 diamino-1,4-quinone. Les composés azotés et sulfonés obtenus par les procédés 2°, 3°, 4°, sous l'action de réducteurs énergiques (hydrogène et amiante platinée : $\text{SnCl}^2 + \text{HCl}$; hydrosulfite de sodium, suivant les cas) fixent 2H pour donner les leuco-dérivés correspondants qui, par oxydation au contact de l'air en milieu légèrement alcalin, régénèrent les produits primitifs.

6° Les réactions qui viennent d'être indiquées m'ont permis d'établir, non seulement la constitution de la plupart des composés nouveaux que je viens de décrire, mais aussi de préciser celle de combinaisons connues depuis longtemps : acide hydroquinone-2,5-disulfonique (acide β -hydroquinone-disulfonique de Graebe) ; acide 2,5-dichloro-hydroquinone-3,6-disulfonique ; acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-monosulfonique ; acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique. En ce qui concerne ce dernier, j'ai de plus montré son identité avec l'acide euthiochronique et avec l'acide dihydroxy-quinone-disulfonique de Pinnow.

7° J'ai indiqué la formation de composés d'addition contenant de l'hydroquinone, de la résorcine ou de la pyrocatechine, un métal (Ni, Cu, Zn, Cd), de l'éthylène-diamine et quelquefois SO^2 .

Il est possible que des combinaisons analogues, mais alors très instables, jouent un rôle dans le processus de l'oxydation des mélanges de sulfites de mono-amines primaires et d'hydroquinone en présence de cuivre.

8° En entreprenant ce travail, j'avais l'espoir d'obtenir des combinaisons précipitant certains acides aminés, et de ce fait susceptibles d'être utilisées en analyse. Cette propriété ne semble appartenir qu'aux premiers termes de la série, obtenus avec l'ammoniaque et la monométhylamine : le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium, le α -hydroxy- γ -amino-1-imino-4-quinone-3,6-disulfonate d'ammo-

nium et le dérivé monosulfoné obtenu avec la monométhylamine.

Contrairement à mon attente, les autres ou n'ont pu servir à atteindre le but cherché ou se sont montrés trop instables.

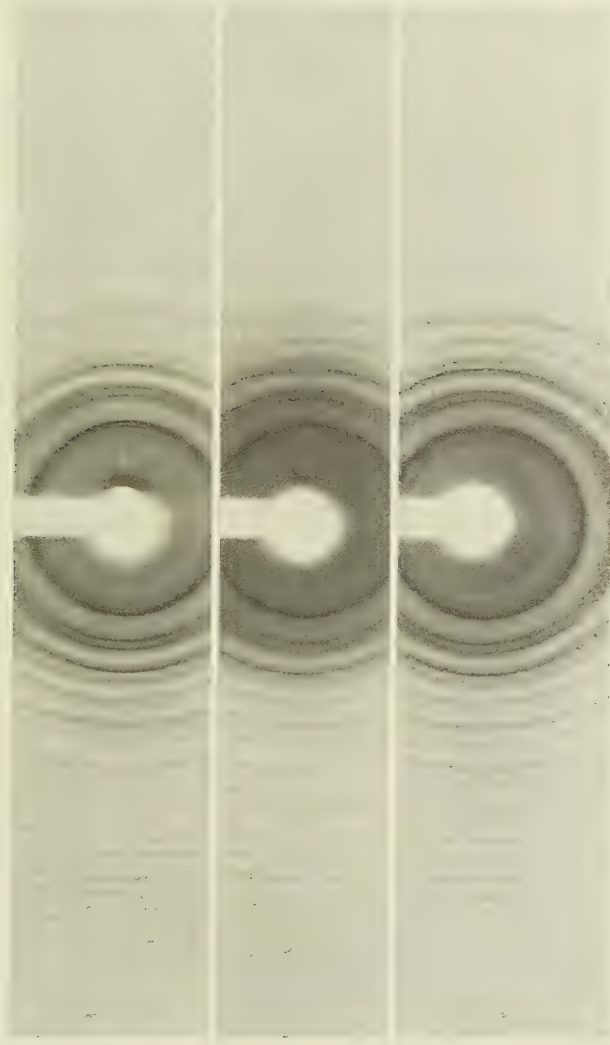
Le 2,5-diamino-1,4-quinone-3,6-disulfonate d'ammonium présente quelque intérêt, car il permet d'opérer des précipitations en milieu acide et donne des sels cristallisables dans l'eau dont la base peut être facilement séparée. C'est ainsi que j'ai pu obtenir, pur à l'analyse, du glycolle à partir d'hydrolysats de gélatine, ou de soie.

BIBLIOGRAPHIE

1. BÄCKSTRÖM (Hans L. J.). — *Ztsch. f. physik. ch.*, **25** (1934), 122-138.
2. BÄYER (Adolf) et VILLIGER (Victor). — *Ber. d. dtsh. chem. Gesells.*, **34** (1901), 746.
3. BÄYER (Adolf) et CARO (Heinrich). *Ber. d. dtsh. chem. Gesells.*, **7** (1874), 973.
4. BAUMGARTEN (P.). — *Ber. d. dtsh. chem. Gesells.*, **65** (1932), 1637-1645; **69** (1936), 229-242.
5. CLARKE (H. T.). — *Journ. of biol. Chem.*, **97** (1932), 235.
6. DENIGÈS (G.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.* [3], **7** (1892), 569-573.
7. DE FORCRAND. — *Ann. de Chimie* [6], **30** (1893), 66-68.
8. GARREAU (Yvonne). — *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5], **1** (1934), 1563.
9. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Soc. Biol.*, **117** (1934), 683.
10. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **201** (1935), 1515.
11. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **202** (1936), 1186.
12. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **203** (1936), 1073.
13. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **204** (1937), 692.
14. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **204** (1937), 1570.
15. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **205** (1937), 1072.
16. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **206** (1938), 256.
17. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **206** (1938), 439.
18. GARREAU (Yvonne). — *C. R. Acad. Sc.*, **206** (1938), 840.
19. GEUTHER (Anton). — *Ann. der Chem.*, **219** (1883), 119-128.
20. GIBBS. — *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, **28** (1906), 1403.
21. GRÆBE (Carl). — *Ann. der Chem.*, **146** (1868), 1-73.
22. HÄMÄLÄINEN. — *Skand. Arch. Physiol.*, **30** (1913), 196.
23. HANTZSCH (A.) et LÆWY (K.). — *Ber. d. dtsh. chem. Gesells.*, **19** (1886), 26-30.
24. HANTZSCH (A.). — *Ber. d. dtsh. chem. Gesells.*, **19** (1886), 2398-2399.
25. HARGER (Rolla N.). — *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 2536-2539.
26. HARGER (Rolla N.). — *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 2540-2551.
27. HESSE (O.). — *Ann. der Chem.*, **114** (1860), 292-337.
28. HESSE (O.). — *Ann. der Chem.*, **110** (1859), 194-202.

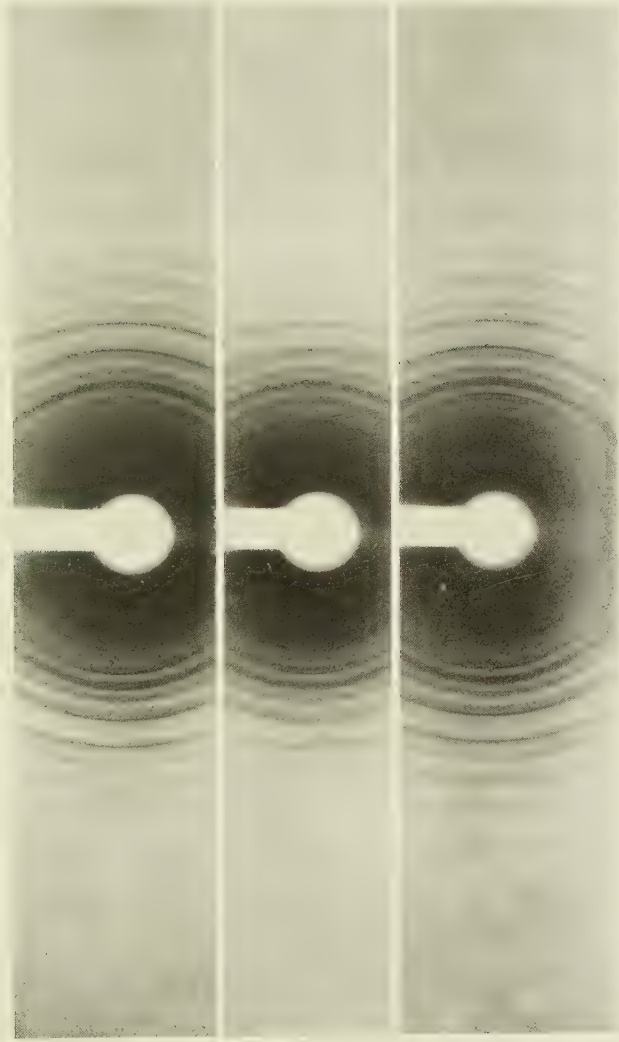
29. JACKSON (Loring) et BEGGS (Sydney A.). — *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, **36** (1914), 1210-1218.
30. JAGER (Carl). — Brevet allemand 210 702. *Chem. Zentr.* (1909) II, 244.
31. KAJO KENJI. — *Ztsch. f. physiol. Chem.*, **76** (1911-1912), 159.
32. KEHRMANN (F.). — *Ber. der. dtsh. chem. Gesells.*, **23** (1890), 906.
33. KEHRMANN (F.) et BETSCH (G.). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **30** (1897), 2097.
34. KAUFFMANN (Hugo). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **41** (1908), 4550.
35. KOGAN (I. M.), WORONOW (A. S.) et LJUBITELEVA (A. S.). — *Chem. Zentr.* (1933) II, 3262.
36. KUSNETZOW (W. I.). — *Chem. Zentr.* (1933) I, 3244.
37. LUMIÈRE (A. L.) et SEYEWETZ (A.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [3], **33** (1905), 444-454.
38. MYLIUS — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **18** (1885), 467.
39. NIETZKI (R.). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **19** (1886), 2727.
40. NIETZKI (R.) et SCHMITT (Friedrich). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **21** (1888), 2374-2379.
41. NIETZKI (R.) et SCHMITT (Friedrich). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **22** (1889), 1653-1662.
42. NIETZKI (R.) et HUMANN (Alfred). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **38** (1905), 453-454.
43. PINNOW (Joh.). — *Ztsch. f. wiss. Phot. Photoph. und Photoch.*, **11** (1912), 289-304.
44. PINNOW (Joh.). — *Ztsch. f. Elektroch.*, **21** (1915), 380-388.
45. PINNOW (Joh.). — *Journ. f. prakt. Chem.*, **98** (1918), 81-95.
46. PINNOW (Joh.). — *Ztsch. f. wiss. Phot. Photoph. und Photoch.*, **27** (1929), 344-360.
47. QUILICO (Adolfo). — *Gazz. Chim. Ital.*, **57** (1927), 793-802.
48. RHODE (H.). — *Ztsch. f. Physiol. Ch.*, **124** (1922), 15-35.
49. SATO. — *Ztsch. f. Physiol. Ch.*, **63** (1909), p. 378.
50. SCHILOW et FEDETOff. — *Ztsch. f. Elektroch.*, **18** (1912), 929-939.
51. SCHMIDLIN (Julius) et LANG (Rudolf). — *Ber. d. dtsh. chem. Gesells.*, **43** (1911), 2818.
52. SEYEWETZ (A.) et SZYMSON (S.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4], **53** (1933), 1260-1268.
53. SEYEWETZ (A.) et SZYMSON (S.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5], **1** (1934), 1506-1523.

54. SPACU (G.) et KURAS (M.). — *Journ. f. prakt. Chem.*, **141** (1934), 201-217.
55. STORCH (L.). — *Ber. der. dtsh. chem. Gesells.*, **27** (1894), 77.
56. TAUBER. — *Arch. f. exp. Pathol.*, **36** (1895), 197.
57. WEINLAND (R. F.) et BINDER (Karl). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **45** (1912), 148-154.
58. WEINLAND (R. F.) et DENZEL (W.). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **47** (1914), 2944-2990.
59. WEINLAND (R. F.) et BARLÖCHER (G.). — *Ber. der dtsh. chem. Gesells.*, **52** (1919), 147-159.
60. WEINLAND (R. F.) et WALTER (Edmund). — *Ztsch. f. anorg. u. allg. Chem.* **126** (1923), 141-166.
61. WILSING (H.). — *Ann. der Chem.*, **215** (1882), 228-242.
62. WÖHLER. — *Ann. der Chem.*, **69** (1849), 299.
-



Spectres de diffraction de rayons X (K_{α} du cuivre).
(Diagrammes faits par M. Charbonnières).

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS



Euthiochronate
de potassium
de Hesse

Dioxyquinone
disulfonate
de potassium
de Pinnow

2,5-dihydroxy-
1,4-quinone-
3,6-disulfonate
de potassium
(Yv. Garreau).

Spectres de diffraction de rayons X ($K\alpha$ du cuivre).
(Diagrammes faits par M. Charbonnières).

MASSON ET Cie Éditeurs

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Constitution et formation
du liquide céphalo-rachidien.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 Mars 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

